



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

**“ANÁLISIS DE PRIMEROS ARMÓNICOS DE SISTEMAS NO-LINEALES OSCILADOS:
UN MODELO ELECTROQUÍMICO Y UN MODELO REOLÓGICO”**

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta: **M. en C. Manolo Luis González Jiménez**

Matricula: **2133803088**

Correo electrónico: **noloiq@gmail.com**

Director: **Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez**

Jurado

Presidente: **Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter**

Secretaria: **Dra. Angelica Román Guerrero**

Vocal: **Dr. Héctor Fernando Puebla Núñez**

Vocal: **Dr. Eliseo Hernández Martínez**

Vocal: **Dr. Eliceo Sosa Hernández**

Iztapalapa, Ciudad de México a 23 de Abril del 2021

Índice

1. Introducción	12
1.1. Análisis de primeros armónicos	13
1.2. Calculo fraccional	15
1.2.1. De la función factorial a la función gama	16
1.2.2. Integral de Riemman-Liouville	16
1.3. Reología	17
1.3.1. Principios reológicos	18
1.3.1.1. Viscosidad	18
1.3.1.2. Esfuerzo de corte	19
1.3.1.3. Velocidad de deformación o cizallamiento	20
1.3.1.4. Ley de Newton de la Viscosidad	21
1.3.2. Tipos de materiales: clasificación, modelos y técnicas	22
1.3.2.1. Fluidos Newtonianos	22
1.3.2.2. Fluidos No-Newtonianos	23
1.3.2.2.1. Fluidos Reofluidizantes y Reoespesantes	25
1.3.2.2.2. Comportamiento Viscosplástico	28
1.3.2.2.3. Fluidos Tixotrópicos	29
1.3.2.2.4. Fluidos viscoelásticos	31
1.3.3. Pruebas reológicas oscilatorias	31
1.3.4. La ecuación de Maxwell	33
1.4. Electroquímica	35
1.4.1. Principios electroquímicos	36
1.4.1.1. Termodinámica electroquímica y potencial de reducción	36
1.4.2. Clasificación de métodos y técnicas	39
1.4.2.1. Métodos dinámicos	39
1.4.2.1.1. Voltamperometría	39
1.4.2.1.2. Coulombimetría	41
1.4.2.1.3. Cronoamperometría	42
1.4.2.1.4. Cronopotenciometría	44
1.4.2.2. Métodos estáticos	45
1.4.2.2.1. Ruido electroquímico	45

1.4.2.2.2. Potenciometría	47
1.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	48
1.4.4. Ecuación de Butler-Volmer	50
2. Hipótesis	55
3. Objetivos	55
3.1. Objetivo general	55
3.2. Objetivos específicos	55
4. Metas	55
5. Metodología	56
5.1. Sistema electroquímico	57
5.1.1. Cálculo de la impedancia eléctrica por el balance de primeros armónicos	58
5.1.2. Cinética fraccional	61
5.1.3. Efecto de transporte de masa	62
5.2. Sistema reológico	63
5.2.1. Cálculo de los módulos elásticos y viscosos por el balance de primeros armónicos	63
6. Resultados y discusión	69
6.1. Ecuación de Butler-Volmer	69
6.1.1. Conclusiones	74
6.2. Viscoelasticidad en un reómetro de discos paralelos	75
6.2.1. Perfil de velocidades	76
6.2.2. Respuesta viscoelástica: Barridos de amplitud	81
6.2.3. Respuesta viscoelástica: Barridos de frecuencia	86
6.2.4. Respuesta reológica inestable	91
6.2.5. Propuesta de módulos de alto orden	93
6.2.6. Ejemplo práctico de aplicación	95
6.2.7. Conclusiones	98
7. Conclusiones generales	99
8. Bibliografía	100
Apéndice 1	110

Índice de Figuras

Figura 1. Fuerza de cizalla.	19
Figura 2. Esfuerzos normales generados en las caras de un elemento cúbico de fluido sometido a cizalla simple (esfuerzo de cizalla).	20
Figura 3. Desarrollo del perfil de velocidad.	21
Figura 4. Comportamiento típico de fluidos Newtonianos.	22
Figura 5. Viscosidad aparente y diferencial	24
Figura 6. Curva típica para un material reofluidizante.	25
Figura 7. Reograma para un fluido pseudoplástico en escala log-log.	26
Figura 8. Comportamiento típico de un material con viscosidad estructural.	27
Figura 9. Reograma para un fluido plástico.	28
Figura 10. Comportamiento de flujo de fluidos tixotrópicos sometidos a varios ciclos de cizallamiento.	30
Figura 11. Evolución de la viscosidad aparente en función de los cambios en escalón de la tasa de corte, para fluidos tixotrópicos.	30
Figura 12. Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase entre ambos.	32
Figura 13. Pistón.	33
Figura 14. Muelle.	33
Figura 15. Modelo de Maxwell de fluidos viscoelásticos.	34
Figura 16. Forma de onda de excitación típica para voltametría cíclica analógica.	40
Figura 17. Voltamograma cíclico para un caso reversible.	41
Figura 18. Cronoamperograma típico. Comportamiento de tiempo contra corriente y tiempo contra potencial.	43
Figura 19. Cronopotenciograma típico. Comportamiento de tiempo contra potencial.	45
Figura 20. Medición de la resistencia de ruido.	46
Figura 21. Desfasamiento entre la señal de voltaje y la señal de corriente alterna en un circuito.	48
Figura 22. Circuito eléctrico RC en serie.	50
Figura 23. Circuito eléctrico RC en paralelo	50
Figura 24. Metodología para aplicar balance de primeros armónicos.	56
Figura 25. Reómetro plato-plato.	63
Figura 26. Barrido de frecuencia de la impedancia electroquímica a diferentes amplitudes con un Edc de 0.	70

Figura 27. Barrido de frecuencia de la impedancia electroquímica a diferentes valores del parámetro E_{dc} con una amplitud de 0.025 V	71
Figura 28. Barrido de frecuencia de la impedancia electroquímica a diferentes coeficientes de carga con un $E_{dc} = E_{eq}$ y la amplitud constante de 0.025 V.	72
Figura 29. Barrido de frecuencia contra la impedancia real e imaginaria para tres diferentes valores de exponente fraccional (αf)	73
Figura 30. Diagrama de bode para tres valores diferentes de la constante de equilibrio K_{eq} , para $E_{dc} = 0.5$ V, $A = 0.025$ V, $\alpha f = 0.6$ y $\tau_m = 5.0$ s.	74
Figura 31. Caso ilustrativo de la respuesta oscilatoria en un reómetro de platos paralelos en dos posiciones axiales diferentes. (a) respuesta de la velocidad, (b) respuesta del esfuerzo cortante.	76
Figura 32. Retrato fase correspondiente a la respuesta oscilatoria presentada en la Figura 31.	77
Figura 33. Evolución del perfil de velocidad angular para las condiciones nominales del reómetro.	78
Figura 34. Evolución del perfil de velocidad angular para los parámetros nominales, excepto para la frecuencia de perturbación. En este caso, la frecuencia del disco oscilatorio se fijó a 5 rad/s.	79
Figura 35. Evolución del perfil de velocidad angular para los parámetros nominales, excepto para la frecuencia de perturbación. En este caso, la frecuencia del disco oscilatorio se fijó a 3 rad/s y la amplitud a 0.5.	80
Figura 36. Evolución del perfil de velocidad angular para los parámetros nominales, excepto para la frecuencia de perturbación. En este caso, la frecuencia del disco oscilatorio se fijó a 3 rad/s y el gap a 0.3 mm.	81
Figura 37. Efecto del tiempo de relajación de Cattaneo en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	82
Figura 38. Efecto de la densidad del fluido en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	83
Figura 39. Efecto del coeficiente de la ley de potencia en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	84
Figura 40. Efecto del exponente de la ley de potencia en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	85

Figura 41. Efecto del gap (distancia entre los platos) en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	86
Figura 42. Efecto del tiempo de relajación de Cattaneo en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	87
Figura 43. Efecto del tiempo de la densidad en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	88
Figura 44. Efecto del parámetro K de la ley de potencia de viscosidad en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	89
Figura 45. Efecto del parámetro n de la ley de potencia de viscosidad en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	90
Figura 46. Efecto del gap (distancia entre platos) en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .	91
Figura 47. Comportamiento de los módulos elástico y viscoso representado en un formato semi-log. Los símbolos llenos denotan el módulo G' , mientras que los símbolos vacíos denotan el módulo G'' .	93
Figura 48. Distorsión armónica de tercer orden de un caso típico (parámetros con valores nominales) de un fluido en un reómetro de platos paralelos.	94
Figura 49. Módulos viscoelásticos que toman en cuenta la distorsión armónica de la onda mecánica en el fluido.	95
Figura 50. Respuesta reológica de masas fermentadas de trigo con diferentes contenidos de carbón activado vegetal.	97

Índice de Tablas

Tabla 1. Elementos usados en circuitos de Impedancia Electroquímica.	49
Tabla. 2 Aproximación de cada término no lineal con la serie de Fourier	60

Letras latinas

A	Área	m^2
b	Distancia entre los platos	cm
$C_{A,s}$	Concentraciones de los estados oxidados	mol
$C_{B,s}$	Concentraciones de los estados oxidados	mol
E	Potencial electroquímico	Voltio
E^0	Potencial estándar	Voltio
E_{eq}	Potencial de equilibrio	Voltio
E_y	Constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y deformación	$\frac{\text{m}^2}{\text{N}}$
F_l	Fuerza	$\frac{\text{Kg m}}{\text{s}^2}$
F	Contante de Faraday	C mol^{-1}
$G(t)$	Módulo de deformación	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
$G'(\omega)$	Módulo de almacenamiento	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
$G''(\omega)$	Módulo de perdida	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

$G_0(0)$	Módulo de relajación inicial	$\frac{N}{m^2}$
G_k	Módulo de relajación de n muestras	$\frac{N}{m^2}$
G^*	Módulo de relajación compleja	$\frac{N}{m^2}$
$I(t)$	Intensidad de la corriente	Amperio
k	Índice de consistencia	$Pa \cdot s^n$
k_+	Constante de velocidad directa	$\frac{1}{s}$
k_-	Constante de velocidad inversa	$\frac{1}{s}$
k_+^0	Constante de velocidad estándar hacia adelante	$\frac{1}{s}$
k_-^0	Constante de velocidad estándar hacia atrás	$\frac{1}{s}$
K	Constante de tiempo	Segundos
m	Ángulo	Rad
n	Índice de comportamiento	$Pa \cdot s^n$
n_a	Parámetro para el numero de armónicos	
n_e	Número de electrones	
p	Periodo	

R_{eq}	Parámetro equivalente al número de Reynolds	Adimensional
R	Constante de gas ideal	J/mol K
t	Tiempo	Segundos
T	Temperatura	K
T_m	Constante de tiempo de relajación para la viscoelasticidad	Segundos
v	Velocidad relativa	$\frac{m}{s}$
$V(t)$	Diferencia de voltaje	Voltio
$Y(\omega j)$	Admitancia	Siemens, mho
Z	Impedancia	Ohm
Z'	Impedancia real	Ohm
Z''	Impedancia imaginaria	Ohm

Alfabeto griego

α_f	Cualquier número real positivo de orden fraccional	Adimensional
$\Gamma(z)$	Función gama	Adimensional
ΔG	Energia libre de Gibbs	J/mol
γ	Deformación	Adimensional
$\dot{\gamma}$	Velocidad de deformación	$\frac{1}{s}$
γ_0	Amplitud de deformación	Adimensional
η	Sobrepotencial de activación	Voltios
η_n	Viscosidad No-Newtoniana	$\frac{Kg \cdot m}{s}$
η_{ap}	Viscosidad aparente	$\frac{Kg \cdot m}{s}$
η_0	Viscosidad de baja tasa de corte	$\frac{Kg \cdot m}{s}$
η_α	Viscosidad de alta tasa de corte	$\frac{Kg \cdot m}{s}$
η^*	Viscosidad compleja	$\frac{Kg \cdot m}{s}$
λ	Constante de tiempo para la ecuación de Maxwell	segundos

λ_f	Término fraccional	
μ	Viscosidad Newtoniana	$\frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}$
ρ	Densidad	$\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$
τ	Esfuerzo de corte	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
φ	Desfase existente entre el esfuerzo y la deformación	Adimensional
ω	Frecuencia	$\frac{1}{\text{s}}$

1. Introducción

Existen diferentes procesos de gran importancia que estudia la ingeniería química, como por ejemplo los reactores catalíticos de lecho empacados, los reactores de lecho fluidizado (Froment y Bischoff, 1990), las columnas de destilación (Heanley, 1990), el diseño de operaciones unitarias (Warren, 1998; Geankoplis, 2003), el estudio del transporte de movimiento, energía y de materia (Bird et al 1992), etc. Con la finalidad de estudiar esta clase de procesos, desde un enfoque de la ingeniería, es necesario contar con modelos matemáticos que describan las variables de mayor importancia considerando los fenómenos de transporte y reacción según sea el caso de estudio.

Las ecuaciones que representan estos procesos en su mayoría son no-lineales y se han implementado diferentes metodologías para resolverlas de forma numérica, ya que su resolución por métodos analíticos está limitada. Una de las estrategias propuestas para resolver las ecuaciones no lineales es con el uso de análisis oscilatorio. En este análisis se utilizan y manipulan distintas variables dependiendo el caso de estudio, como son: la temperatura, la concentración, la presión, la velocidad, etc (Silverston et al., 1987). Se ha reportado el uso del análisis oscilatorio para la resolución de ecuaciones no lineales que representan diversos fenómenos característicos de la ingeniería química, a partir de diferentes métodos. Uno de los primeros métodos es el propuesto por Hamilton Jacobi, que fue estudiado por Bailey y Horn (1971) se divide en dos partes, uno es la aplicación del principio máximo de Pontryagin y el otro es del estado estacionario relajado, demostrando que ambos son adecuados para el estudio de oscilaciones a altas frecuencias. Por otro lado existe un método basado en el criterio de π (Noldus, 1977; Guardabassi et al., 1974; Parulekar, 2003). Este método puede cubrir rangos de frecuencias más amplios que los métodos de Hamilton-Jacobi, aunque su principal desventaja es que se limita a un cierto rango de frecuencias, además de tener un alto costo numérico y es difícil de implementar (Hernández-Martínez et al., 2011).

Otros métodos propuestos son el análisis con la serie de Volterra (Yasui, 1979) y la de Fourier (Siljak, 1968). El método basado en la serie de Volterra, consiste en obtener series polinomiales a partir de la expansión de la serie de Taylor (Petkovska y Seidel-Morgenstern, 2005). Petkovska et al., (2010) aplicaron este método para analizar el desempeño promedio de un reactor de tanque agitado con una reacción heterogénea. Las desventajas de este método es que usa un gran número de parámetros (Zheng y Zafiriou, 2004), es de lenta convergencia y puede conducir a estimaciones erróneas de los efectos no lineales. Con la finalidad de obtener una mejor interpretación del análisis oscilatorio en la resolución de ecuaciones no lineales, en este trabajo se usa del método de balance de primeros armónicos, la cual consiste en un análisis clásico que usa la serie de Fourier para estudiar sistemas oscilatorios no lineales (Vander Velde, 1968; Siljak, 1969; Atherton, 1975) y se usa principalmente para estudiar sistemas de oscilaciones no lineales en ingeniería (Atherton, 1975).

En este trabajo se usa el método de balance de primeros armónicos para el análisis de un sistema reológico y un electroquímico, donde se aplique de alguna forma la perturbación oscilatoria. En el sistema reológico existen representaciones de sistemas no lineales en la naturaleza, como los fluidos complejos que se encuentran comúnmente en diferentes aplicaciones, como en la petroquímica, los plásticos, la farmacéutica, los alimentos, entre otros (Dicharry et al., 2006, Ferry 1980, Gallegos et al., 1999). Los fluidos pueden comportarse como una combinación de mecanismos disipativos y elásticos (Makosco, 1994), se le conoce comúnmente como fluidos viscoelásticos y se encuentran dentro de la clasificación de los fluidos no-Newtonianos. En el análisis de los fluidos viscoelásticos se caracterizan el comportamiento de diferentes fluidos a partir de diferentes pruebas, por ejemplo la relajación de esfuerzos, ensayo a la fluencia, pruebas oscilatorias, etc. En este trabajo, se analiza a la ecuación que representa el comportamiento del fluido viscoelástico sometido a un esfuerzo oscilatorio por el método de balance de primeros armónicos, ya que la ecuación que la representa no es lineal, utilizando los datos de las pruebas oscilatorias que se obtuvieron del laboratorio W-107 ya que somete el fluido a un esfuerzo o deformación sinusoidal con un reómetro y así hacer un análisis con esta metodología estimando los parámetros que involucra. Por otro lado para el sistema electroquímico, la electroquímica es aplicada en diferentes procesos de la ingeniería química, como en los procesos electrolíticos industriales (Pletcher y Walsh, 2012), en los reactores electroquímicos (Fahidy, 1985), en baterías (Besenhard, 2008), en pilas de combustible (Acres, 2001) y en corrosión de metales (Marcus y Oudar, 1995), entre otras. Existen varias técnicas para estudiar estos fenómenos, las técnicas más comunes son la voltametría cíclica, cronopotenciometría, polarografía, electrodos, la espectroscopía de impedancia electroquímica entre otros. En este trabajo, se analiza a la ecuación que representa al utilizar la espectroscopía de impedancia electroquímica que consiste en aplicar una pequeña perturbación o señal de voltaje o corriente (de conocida amplitud o frecuencia) por medio del balance de primeros armónicos aproximando los términos no lineales (Jinfeng Wu et al., 2008). Para este caso se ocupan los datos de Vázquez-Arenas y Pritzker (2010) para hacer un análisis con esta metodología, ajustando parámetros además se le añade el cálculo fraccional. Cabe mencionar que esta metodología hace uso de métodos numéricos para aproximar la solución.

1.1. Análisis de primeros armónicos

El punto de partida para el análisis armónico es el desarrollo en serie de Fourier. Harris (1978) destaca que el análisis de Fourier es el método más convencional para describir oscilaciones. La serie de Fourier afirma que cualquier función periódica definida en el intervalo $-p < x < p$ está dado por

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n_a=1}^{\infty} \left(a_{n_a} \cos \frac{n_a \pi}{p} x + b_{n_a} \sin \frac{n_a \pi}{p} x \right) \quad (1)$$

Cuando $n_a = 1$ se obtienen los primeros armónicos de la serie. Los coeficientes a_0, a_n y b_n se les denomina coeficientes de Fourier def (Zill, 1997) y se determinan de la siguiente manera:

$$a_0 = \frac{1}{p} \int_{-p}^p f(x) dx \quad (2)$$

$$a_{n_a} = \frac{1}{p} \int_{-p}^p f(x) \cos \frac{n_a \pi}{p} x dx \quad (3)$$

$$b_{n_a} = \frac{1}{p} \int_{-p}^p f(x) \sin \frac{n_a \pi}{p} x dx \quad (4)$$

La principal ventaja que tiene este método, es que involucra ecuaciones algebraicas con menos incógnitas que los métodos en el dominio del tiempo y es suficiente para obtener una solución precisa (Detroux et al., 2014). Entre algunos estudios realizados utilizando este método se encuentra el de Álvarez-Ramírez et al. (2012) que analizaron la dinámica de reacciones químicas no lineales operadas periódicamente en condiciones isotérmicas, donde con el uso del método de balance de primeros armónicos obtuvieron un conjunto de ecuaciones no lineales que resolvieron numéricamente, para obtener los parámetros involucrados en el proceso químico estudiado. También, compararon la predicción del balance del primer armónico con una simulación numérica directa y presentó errores menores al 5%, demostrando ser un método simple, preciso y rápido. Además, el balance de primeros armónicos se ha aplicado, para analizar el rendimiento promedio en el tiempo de los biorreactores continuos no lineales operados periódicamente (Hernández-Martínez et al., 2011). La metodología consiste en aproximar las no linealidades por medio del análisis de primeros armónicos, que dan como resultado, un conjunto de ecuaciones que se resuelven numéricamente para obtener los parámetros de tiempo promedio de la respuesta del sistema. Los resultados fueron comparados con simulación numérica directa que indicaron una desviación entre el 5% y 10%, con lo que se demostró la dependencia del rendimiento del proceso con la amplitud y la frecuencia.

Por otro lado, se estudió el comportamiento del flujo de un fluido de ley de potencia bajo un gradiente de presión periódico (Hernández-Martínez et al., 2013) donde se evaluó la habilidad del método de balance de primeros armónicos para estimar el aumento y reducción de la velocidad de flujo bajo un gradiente de presión oscilatorio, el método aproxima las no linealidades y reduce la ecuación diferencial parcial de gobierno en tres ecuaciones ordinarias que posteriormente se resuelven numéricamente, dando resultados donde muestran que las predicciones están en buena concordancia, tanto cuantitativamente como cualitativamente comparado con simulaciones numéricas directas de la ecuación diferencial parcial de gobierno.

1.2. Cálculo Fraccional

Los instrumentos del Cálculo Fraccionario son tan antiguos como el Cálculo mismo. El Cálculo Fraccionario trata del estudio de los llamados operadores de derivación e integración de orden fraccionario sobre dominios reales o complejos y sus aplicaciones. En realidad dichos operadores surgen con el objetivo de generalizar los conceptos de integración y de derivada para valores no enteros, por ello la utilización de los términos “Integración y Diferenciación de Orden Arbitrario” es más apropiada.

El origen del Calculo Fraccionario se remonta a 1675, momento en el que Leibniz introduce la noción de la derivada de orden n de una función. Fue posteriormente en 1695 cuando los primeros resultados publicados son citados en una carta de L'Hôpital a Leibniz, en la cual L'Hôpital plantea la cuestión del posible significado de la derivada de orden n si $n = 1/2$. La respuesta intuitiva en ese momento de Leibniz fue: “...y esto es una paradoja aparente que permitirá en el futuro extraer consecuencias muy útiles”. A partir de aquí, son muchos los matemáticos que han estudiado este tema y han aportado su contribución al desarrollo de lo que hoy conocemos sobre Cálculo Fraccionario. Entre ellos podemos destacar a Euler, Lagrange, Fourier, Abel, Liouville, Riemann, Grünwald, Letnikov, Holmgren, Cauchy, Hadamard, Hardy, Riesz, Weyl, etc. Una primera aproximación al concepto de derivada fraccionaria puede realizarse partiendo de la definición clásica de derivada de diferentes órdenes:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (5)$$

$$f''(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f'(x+h) - f'(x)}{h} \quad (6)$$

$$f''(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\lim_{h_2 \rightarrow 0} \frac{f(x+h_1+h_2) - f(x+h_1)}{h_2} - \lim_{h_2 \rightarrow 0} \frac{f(x+h_2) - f(x)}{h_2}}{h_1} \quad (7)$$

$$f''(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+2h) - 2f(x+h) + f(x)}{h^2} \quad (8)$$

$$\frac{d^n}{dx^n} f(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\sum_{0 \leq m \leq n} (-1)^m \binom{n}{m} f(x + (n-m)h)}{h^n} \quad (9)$$

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}, 0 \leq k \leq n \quad (10)$$

Hoy en día existe una vasta literatura sobre el cálculo fraccionario. En distintas áreas de la ciencia se han escrito diversos artículos mostrando las más variadas aplicaciones (Denath, 2003). Entre las aplicaciones más comunes se encuentran: la reología, biología cuántica, electroquímica, teoría de la dispersión, difusión, teoría del transporte, probabilidad y estadística, teoría del potencial, elasticidad, viscosidad y teoría de control automático. El uso de derivada de orden fraccional no es nueva desde el concepto a estado considerado para describir el comportamiento de reacciones químicas en sistemas de catálisis heterogéneo y aleatorio (Sokolov et al., 2002). En este tema se usa

la función Gamma como generalización del concepto de factorial, que se utiliza en el cálculo fraccional.

1.2.1. De la función factorial a la función Gamma

La Función Gamma es una función que generaliza la definición del factorial a los números no enteros. Su definición viene dada por:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} s^{z-1} e^{-s} ds \quad (11)$$

Esto es para cualquier número complejo z con parte real positiva. Usando la integración por partes en la ecuación (11), se obtiene una propiedad fundamental de la Función Gamma:

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1) \quad (12)$$

La cual permite obtener la Función Gamma de un número entero positivo como:

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (13)$$

En este contexto la Función Gamma constituye una generalización del concepto de factorial.

1.2.2. Integral de Riemann-Liouville

Recordando algunas notaciones de cálculo elemental, la n -ésima derivada de una función f está definida recursivamente por:

$$D_x^0 f(x) \equiv f(x); D_x^n f(x) \equiv D_x[D_x^{n-1} f(x)], (n \equiv 1, \dots, 2) \quad (14)$$

Análogamente, la n -ésima integral de f está definida por

$$D_x^{-n} f(x) \equiv D_x^{-n} f(x) \equiv \int_0^x D_t^{-(n-1)} f(t) dt, (n = 1, \dots, 2) \quad (15)$$

Puede probarse que la segunda integral en (15) se puede reducir a una integral sencilla y está dada por

$$D_x^{-n} f(x) \equiv \frac{1}{(n-1)!} \int_0^x (x-t)^{n-1} f(t) dt, (n = 1, \dots, 2) \quad (16)$$

Donde $(n-1)! \equiv (n-1) \cdot (n-2) \cdots 2 \cdot 1$

El propósito es generalizar la ecuación (15) y (16) sustituyendo n por un número real positivo α_f . Para ello se hace uso de la ya conocida función gamma de Euler. Para cualquier $\alpha_f > 0$, se define la integral fraccionaria de orden α_f de una función f (continua) como:

$$D_x^{-\alpha_f} f(x) \equiv \frac{1}{\Gamma(\alpha_f)} \int_0^x (x-t)^{\alpha_f-1} f(t) dt \quad (17)$$

La ecuación (17) se llama integral fraccionaria de Riemann-Liouville (Rocha, 2003). Se observa que cuando $\alpha_f = n$, la definición anterior se reduce a la fórmula usual dada en (16). Por ejemplo, sea $f(x) = 1$ y $\alpha_f = 1/2$. Entonces:

$$D_x^{-1/2} (1) = \frac{1}{\Gamma(1/2)} \int_0^x (x-t)^{-1/2} (1) dt = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^x u^{-1/2} (1) du \quad (18)$$

$$(\text{con } t = x - u); D_x^{-1/2}(1) = \frac{2}{\pi^{1/2}} x^{1/2}$$

Para comparar, se remarca que $D_x^{-0}(1) = 1$ (lo que significa que no se está transformando la función) mientras que $D_x^{-1}(1) = 1$ (lo cual es solo una anti-derivada de grado uno).

La derivada fraccionaria puede definirse en términos de la integral fraccionaria (Rocha, 2003). Sea m el menor entero positivo mayor o igual que un número positivo α_f , por ejemplo, $m = 1$ cuando $\alpha_f = 1/2$. Entonces D_x^m es solo la m -ésima derivada usual y $m - \alpha_f \geq 0$. Para cualquier $\alpha_f > 0$, la derivada fraccionaria de orden α_f de una función f (continua) se define como:

$$D_x^{\alpha_f} f(x) \equiv D_x^m \left[D_x^{-(m-\alpha_f)} f(x) \right] \quad (19)$$

Observe que $D_x^{-(m-\alpha_f)}$ es la integral fraccionaria de orden $m - \alpha_f$.

Continuando con el ejemplo anterior, donde $f(x) = 1$, la derivada fraccionaria de orden $1/2$ de f es:

$$D_x^{1/2} f(x) = D_x^1 \left[D_x^{-(1/2)}(1) \right] = D_x \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} x^{1/2} \right) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\pi^{1/2}} \quad (20)$$

Este resultado es absolutamente inesperado, ya que la derivada usual de una constante es 0, lo cual ilustra una de las muchas diferencias entre los operadores de derivación clásicos y fraccionarios.

Para nuestros fines es resolver una derivada fraccional trigonométrica, para ser más específico la del seno y coseno. En el libro de Fractional Differential Equation de I. Podlubny ya están desarrollados y existen tablas de ambas identidades trigonométricas.

$$\frac{d^{\alpha_f} \text{sen}(\lambda_f t)}{dt^{\alpha_f}} = \omega^{\alpha_f} \text{sen} \left(\lambda_f t + \frac{\pi \alpha_f}{2} \right) \quad (21)$$

$$\frac{d^{\alpha_f} \text{cos}(\lambda_f t)}{dt^{\alpha_f}} = \omega^{\alpha_f} \text{cos} \left(\lambda_f t + \frac{\pi \alpha_f}{2} \right) \quad (22)$$

Ambos aplican cuando $\lambda_f > 0$, $\alpha_f > -1$ (Podlubny, 1999).

1.3. Reología

La reología (del griego reos, fluir y logos, estudio) es la ciencia del flujo y la deformación de la materia (Barnes et al 1998). En concreto, analiza la relación existente entre las variables: esfuerzo de corte (τ), deformación producida (γ), velocidad de deformación $\left(\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \right)$ y tiempo (t), dependiendo de cómo sea esta relación, los materiales presentan comportamientos reológicos diferentes.

La reología es aplicable a todos los materiales, desde los gases hasta los sólidos. La ciencia de la reología fue fundada por dos científicos en los años veinte quienes tuvieron la necesidad común de describir las propiedades de flujo de fluidos. Estos pioneros fueron los profesores Marcus Reiner y Eugene Bingham (Walters y Tanners, 2005). El filósofo griego Heraclitus describió la reología como panta rei (todas las cosas fluyen). Traducido a términos reológicos, esto significa que si se

espera tiempo suficiente todo fluirá. La reología de fluidos es usada para describir la consistencia de diferentes fluidos, normalmente mediante dos componentes, la viscosidad y la elasticidad. Por viscosidad se entiende la resistencia a fluir o el “espesamiento” y por elasticidad la “pegajosidad” o “estructura”.

El campo de la reología se extiende desde la mecánica de los fluidos Newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra. Los estudios reológicos tienen dos objetivos principales:

- a) Predecir el comportamiento macroscópico del fluido bajo condiciones de proceso, para lo cual se hace uso de las ecuaciones constitutivas y de las funciones materiales.
- b) Estudiar de manera indirecta la microestructura del fluido y evaluar el efecto de varios factores sobre ella.

1.3.1. Principios reológicos

1.3.1.1. Viscosidad

El concepto de viscosidad nació con Newton, en su obra "*Philosophiae Naturalis. Principia Mathematica*" (Versión traducida. I. Newton 1934) donde afirmó que la resistencia ejercida, y que surge a partir de una falta en el deslizamiento de un fluido, si el resto de factores se mantienen, es proporcional a la velocidad a la que las partes de un fluido que son separadas entre sí. El principio involucrado para el entender este concepto es el siguiente: imaginemos un plato cuadrado, metálico, anclado (para evitar su movimiento) y cubierto con una capa delgada de grasa. Ahora imaginemos otro plato del mismo tamaño que el primero, colocado sobre la superficie opuesta de la capa de grasa a una distancia “ h ”. Para deslizar el plato superior se debe aplicar sobre él una fuerza (refiriéndonos a movimiento paralelo de los platos, ver Figura 1). Una pequeña fuerza es suficiente para mover el plato en una distancia corta a una velocidad baja, pero si queremos moverlo a mayor velocidad se necesitará una fuerza mayor. Por otro lado, se podría observar que es más difícil mover el plato con una capa de grasa delgada que con una gruesa. Así mismo un plato de mayores dimensiones será más difícil de mover para igual velocidad y espesor de grasa. Asignando valores numéricos a éste fenómeno, nos permite operar matemáticamente sobre estos y el establecer nombres a estas interacciones permite que sean objeto de discusión y estudio.

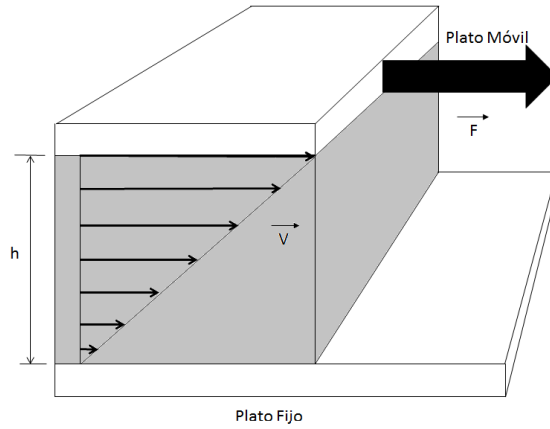


Figura 1 Fuerza de cizalla.

1.3.1.2. Esfuerzo de corte

La fuerza F_1 requerida para mover el plato superior se relaciona con el área en contacto con la sustancia y para llegar a una medida específica es necesario dividir la fuerza total necesaria para el movimiento por el área en contacto con la sustancia.

A esta relación se le denomina Esfuerzo de Corte τ (el movimiento entre planos es siempre referido como "corte" o "cizalla", en inglés "shear"). La fórmula sería:

$$\tau = \frac{F_1}{A} \quad (23)$$

Tanto el esfuerzo como la deformación (o velocidad de cizalla) son en realidad tensores de segundo orden y pueden ser representados por una matriz 3x3 con nueve componentes. Por ejemplo, el tensor de esfuerzo, en un sistema de coordenadas arbitrario con ejes 1, 2 y 3 (equivalente a x, y, z en coordenadas rectangulares; r, z y θ , en coordenadas cilíndricas; r, θ y ϕ en coordenadas esféricas), está dado por:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix} \quad (24)$$

El primero y segundo subíndice de cada componente del tensor de esfuerzo τ_{ij} , en la matriz, se identifica la fila (la dirección del vector fuerza) y la columna (la normal al plano sobre el cual actúa el componente de la fuerza), respectivamente. El tensor esfuerzo (así como el tensor deformación, el cual se puede escribir de una manera análoga) es simétrico. Esto significa que $\tau_{ij} \equiv \tau_{ji}$ y por tanto, sólo seis componentes de los nueve totales, son independientes. Los componentes normales del esfuerzo son aquellos que yacen a lo largo de la diagonal de la matriz donde $i \equiv j$ (esto es,

$\tau_{11}, \tau_{22}, \tau_{33}$). La orientación de los esfuerzos normales para un elemento cúbico sometido a esfuerzo simple planar como se ilustra en la Figura 2.

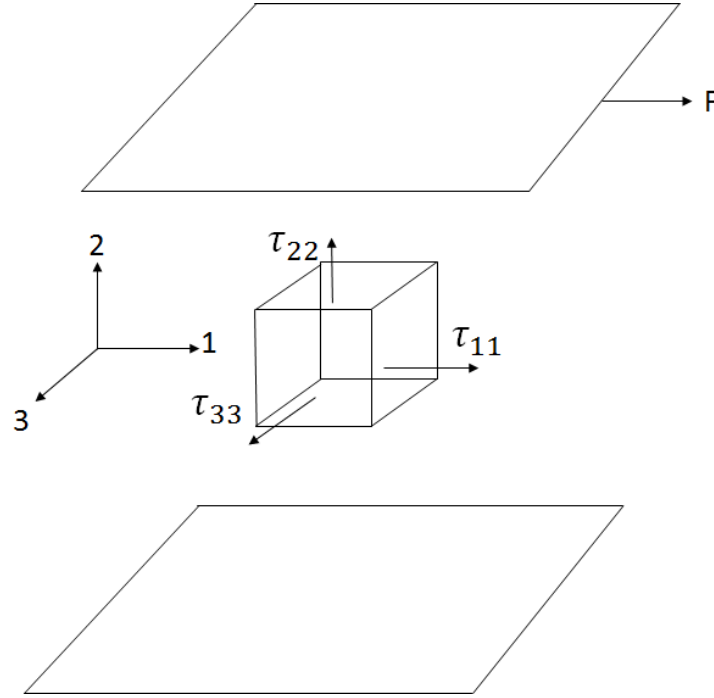


Figura 2 Esfuerzos normales generados en las caras de un elemento cúbico de fluido sometido a cizalla simple (esfuerzo de cizalla).

1.3.1.3. Velocidad de deformación o cizallamiento

La deformación es un cambio en la forma del medio continuo entre una configuración inicial (no deformada) y una configuración final (deformada). Lo importante realmente son las posiciones iniciales y finales de las partículas del medio material y no se tienen en cuenta las configuraciones intermedias.

La deformación de un fluido en un punto dado puede describirse mediante un tensor deformación, que representa los cambios relativos de un elemento cubico pequeño al ser deformado respecto a esta posición (Ferry 1980).

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix} \quad (25)$$

La velocidad de deformación o cizallamiento ejercido sobre el material es relacionado con la velocidad relativa de movimiento y la distancia entre platos (h en nuestro caso). A una velocidad, v , dada, mayor esfuerzo se requiere en una unidad de material cuando los platos están más cercanos. La medida específica de este trabajo por unidad de material es llamada velocidad o tasa de deformación o corte, y es definida como la velocidad relativa dividida por la distancia entre platos:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (26)$$

1.3.1.4. Ley de Newton de la Viscosidad

Hemos estudiado, en el ejemplo anterior, el efecto final de la fuerza aplicada sobre el plato, sin considerar el tiempo.

Supongamos ahora que el sistema está inicialmente en reposo, y al cabo del tiempo $t = 0$, la lámina inferior de la Figura 3 se pone en movimiento en la dirección x , con velocidad constante v .

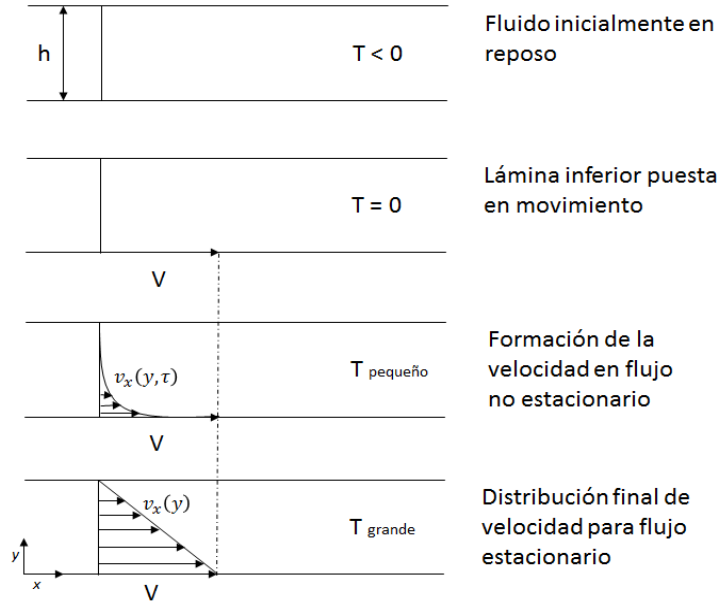


Figura 3 Desarrollo del perfil de velocidad.

A medida que transcurre el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento, y finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario (Figura 3). Una vez alcanzado dicho estado estacionario de movimiento, es preciso aplicar una fuerza constante F para conservar el movimiento de la lámina inferior. Para el flujo laminar se satisface la siguiente condición:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{v}{y} \quad (27)$$

Donde la constante de proporcionalidad es la viscosidad (μ). Si retomamos la ecuación anterior encontramos que es conveniente describirla de una forma más explícita. El esfuerzo cortante que se ejerce en la dirección " x " sobre la superficie del fluido, situada a una distancia constante " y ", por el fluido existente en la región donde " y " es menor, se designa por τ_{yx} , y el componente " x " del vector velocidad del fluido, por " v_x ". De acuerdo con estos símbolos la ecuación queda:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (28)$$

Donde el signo "-" se puede explicar, para las coordenadas respectivas, según:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{(0-v)}{(y-0)} \quad (29)$$

Es decir, que la fuerza de cizalla por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Esta es la ley de Newton de la viscosidad, y los fluidos que la cumplen se llaman fluidos Newtonianos (todos los gases y la mayor parte de los líquidos sencillos, se comportan de acuerdo a esta ley). La viscosidad de un fluido Newtoniano se representa con la letra griega μ pero para fluidos no-Newtonianos la viscosidad aparente se representa con la letra griega η .

1.3.2. Tipos de Materiales: Clasificación, modelos y técnicas.

Los fluidos se clasifican en Newtonianos, no-Newtonianos y viscoelásticos que a continuación se describen.

1.3.2.1. Fluidos Newtonianos

Recordemos que cuando la viscosidad es constante, para cualquier valor de τ , el fluido recibe el nombre de Newtoniano (o fluido viscoso lineal). La representación gráfica de τ contra $\dot{\gamma}$ de un fluido Newtoniano es una recta que pasa por el origen, Figura 4.

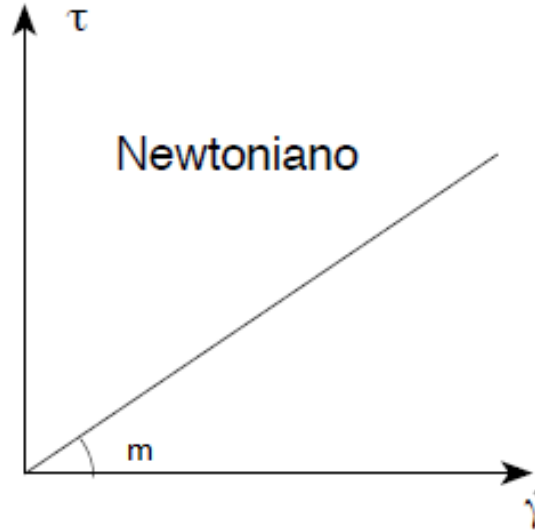


Figura 4 Comportamiento típico de fluidos Newtonianos.

La pendiente es la viscosidad:

$$\mu = \text{tg}(m) \quad (30)$$

La fluidez se define como:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\text{tg}(m)} \quad (31)$$

Basta con pocos valores de τ y $\dot{\gamma}$ para fijar la posición de la recta y por ende en este tipo de fluidos la viscosidad solo depende de la temperatura, en la escala logarítmica la curva de flujo para un fluido Newtoniano tiene como pendiente la unidad. Los fluidos (Newtonianos o no), también cambian su viscosidad con la presión. En aceites, por ejemplo, el incremento de viscosidad sigue aproximadamente una función exponencial respecto a la presión (factor a considerar en, por ejemplo, diseño de rodamientos). Ejemplos de fluidos Newtonianos (Rao, 1977) incluyen:

- Agua
- Leche
- Solución de azúcar
- Aceite mineral
- Solución de glicerina

1.3.2.2. Fluidos No-Newtonianos

Hay una gran variedad de fluidos cuyo comportamiento no se ajusta al de líquido newtoniano, al menos en un cierto rango de esfuerzos (Rohn, 1995). Estos no cumplen la Ley de Newton. Pueden clasificarse en tres grandes grupos:

- a) La ecuación que relaciona τ y $\dot{\gamma}$ no es lineal (fluido viscoso no lineal) es la siguiente:

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \quad (32)$$

Dependiendo de cómo varía la viscosidad aparente con la tasa de deformación el comportamiento se puede caracterizar por:

- Fluido reofluidizante la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de corte o deformación.
 - Fluido reoespesante: la viscosidad aparente aumenta con la velocidad de corte o deformación.
 - Fluido plástico (viscoplástico): exhibe el llamado esfuerzo umbral o esfuerzo de cadencia, se debe aplicar cierto esfuerzo para que ocurra el flujo.
- b) τ Es una función más o menos compleja de $\dot{\gamma}$, eventualmente, del tiempo (fluidos reológicamente complejos).

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}, t) \quad (33)$$

- c) El comportamiento reológico es el resultante de un sistema fluido (Newtoniano o no), y un sistema elástico: fluidos viscoelásticos.

La complejidad reológica aumenta de a) a c), además estos grupos son ideales, pues con frecuencia existen fluidos reales complejos que son combinaciones de varios modelos reológicos. En los fluidos no-Newtonianos la temperatura tiene una enorme importancia ya que a menudo pequeñas

variaciones de esta pueden modificar notablemente el comportamiento reológico. En los fluidos no-Newtonianos no puede utilizarse el concepto de viscosidad por dos causas:

- En general, la consistencia (concepto análogo al de viscosidad, y que relaciona el esfuerzo de corte con la tasa de deformación), depende de la presión tangencial y por lo tanto, no es constante sino que puede variar entre amplios límites. En oposición a la viscosidad que es siempre constante (a una temperatura dada)
- Por otra parte, la consistencia tiene dimensiones diferentes a la viscosidad, ya que no se cumple:

$$\eta_n = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (34)$$

Por esta razón los fluidos No-Newtonianos se caracterizan por los reogramas, que son las representaciones gráficas de sus comportamientos, o bien por sus parámetros reológicos, que son las constantes de las ecuaciones que definen el comportamiento reológico respectivo.

En los fluidos No-Newtonianos se ha utilizado con frecuencia el concepto de viscosidad aparente que es la que tendría un fluido Newtoniano cuya recta pasaría por el mismo punto del reograma (Figura 5).

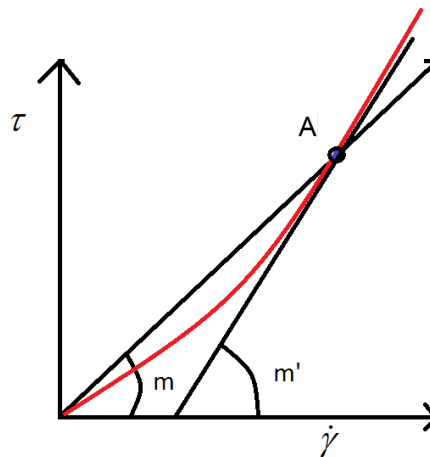


Figura 5 Viscosidad aparente y diferencial

El fluido no-Newtoniano tiene en A, una viscosidad aparente (η_{ap}):

$$\eta_{ap} = \text{tg}(m) \quad (35)$$

La viscosidad aparente es un concepto que se presta a muchos errores como puede deducirse de la Figura 5. No conviene, pues, usar ciertos aparatos para la medición de viscosidades en fluidos No-Newtonianos y por esta razón, algunos instrumentos de control diseñados para ensayos en un punto pueden provocar serios errores en la medida (Moreno, 2005). Otro concepto utilizado es el de

viscosidad diferencial (η_{dif}) que viene dado por el ángulo que forma la tangente a la curva, en un punto dado, con el eje de abscisas.

$$\eta_{\text{dif}} = \text{tg}(m') \quad (36)$$

1.3.2.2.1. Fluidos Reofluidizantes y Reoespesantes

Los fluidos reofluidizantes y reoespesantes experimentan reducción (fluidización) o aumento de viscosidad (espesamiento) con el incremento del esfuerzo o de la tasa de corte, respectivamente. El comportamiento reofluidizante es más común que el espesante y puede encontrarse en todo tipo de emulsiones, suspensiones y soluciones poliméricas (geles, en particular). Se ha observado en cierto tipo de miel y también en suspensiones de almidón cocinadas (Bagley y Christianson, 1982). De hecho, la reofluidización es el comportamiento más frecuente de los fluidos no-Newtonianos como se observa en la siguiente figura.

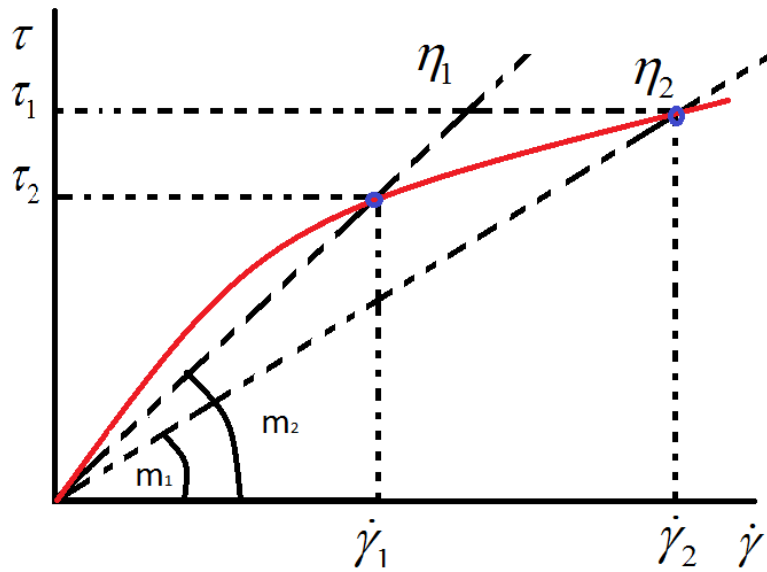


Figura 6 Curva típica para un material reofluidizante.

Se han propuesto varios modelos matemáticos para estos sistemas, sin embargo, no hay ninguno que incluya a todos. Existe otra denominación para los fluidos reofluidizantes y reoespesantes, muy popular, que es “pseudoplasticidad” y “dilatancia”. Sin embargo, esta clasificación es adecuada para los llamados fluidos de "ley de potencia", cuyo comportamiento de flujo puede ser descrito mediante la expresión que se denomina ecuación de Ostwald o ley de la Potencia.

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad \text{ó} \quad \log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad (37)$$

Tanto n como k son parámetros de ajuste que dependen de la naturaleza del fluido y de las condiciones de medición y han sido llamados índice de comportamiento (n) e índice de consistencia (k).

Sí $n = 1$, el fluido es Newtoniano

Sí $n < 1$, es pseudoplástico

Sí $n > 1$, es dilatante

La viscosidad aparente se define por:

$$\tau = \eta_{ap} \dot{\gamma} \quad \text{ó} \quad \eta_{ap} = k(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (38)$$

La cual se denomina la ecuación de Ostwald, esta es sencilla y sirve para interpolar. Tiene el inconveniente que en el origen de coordenadas:

$$\dot{\gamma} \rightarrow 0 \quad \eta_{ap} \rightarrow \text{Indeterminado}$$

Normalmente se trabaja con escalas $\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}$, obteniendo reogramas lineales (Figura 7).

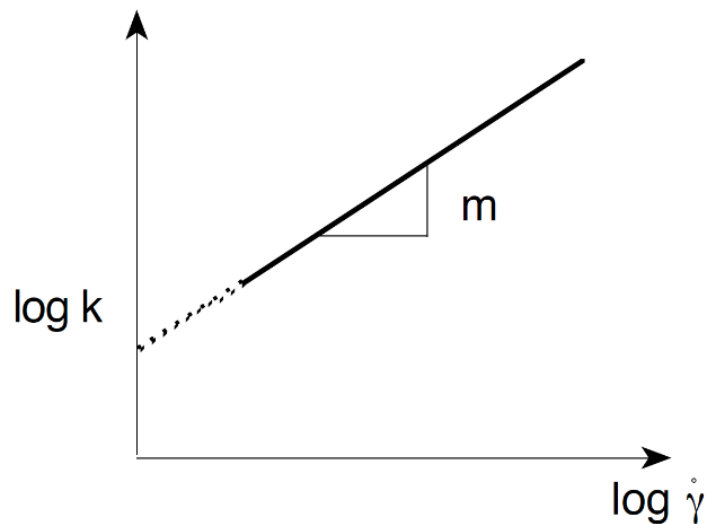


Figura 7 Reograma para un fluido pseudoplástico en escala log-log.

Las emulsiones o suspensiones presentan a menudo un comportamiento pseudoplástico. Tal comportamiento se caracteriza por una disminución de la viscosidad a medida que el cizallamiento aumenta. Desde el punto de vista físico esto significa que la resistencia a fluir disminuye cuando la velocidad de derrame aumenta. Esto proviene obviamente de la forma en que se orientan las heterogeneidades contenidas en fluidos complejos como dispersiones y emulsiones. El comportamiento de algunos fluidos se ajusta adecuadamente al modelo de Sisko (1958):

$$\eta_n = \eta_{\infty} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (39)$$

Para algunos fluidos con comportamiento reofluidizante tales como: suavizante de telas, solución de carbopol, polímero de cristal líquido y yogurt, fueron descritos adecuadamente por esta ecuación.

Comparado al comportamiento reofluidizante, los fluidos reoespesantes son relativamente escasos.

Un comportamiento verdaderamente pseudoplástico o dilatante es algo muy escaso en la naturaleza.

La mayor parte de los fluidos exhiben una relación lineal entre $\log \tau$ y $\log \dot{\gamma}$, sólo en intervalos de τ o $\dot{\gamma}$ relativamente estrechos. Cuando el espectro de medición es lo suficientemente amplio, se verifica, las más veces que m (o la pendiente) no es constante a lo largo de todo el intervalo de medición, este tipo de conducta es denominado "viscosidad estructural", un fluido estructural se comporta de forma reofluidizante a tasas de corte intermedias, y es Newtoniano a muy bajas y muy altas tasas de corte. En la Figura 8 se muestra un ejemplo hipotético de este tipo de comportamiento. El modelo de Carreau (1972) puede representar el comportamiento de viscosidad estructural, mediante la expresión:

$$\eta_n(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (K\dot{\gamma})^2]^p} \quad (40)$$

Este modelo incluye cuatro parámetros ajustables, la asíntota de viscosidad en la región de baja tasa de corte η_0 ; la asíntota de viscosidad para la región de alta tasa de corte η_∞ ; el índice de fluidez, p y una constante de tiempo K . El modelo de Carreau se reduce al modelo de ley de potencia cuando $\eta_\infty \ll \eta \ll \eta_0$ y $(\lambda\dot{\gamma})^2 \gg 1$, donde los índices de comportamiento y de consistencia son iguales a la expresión siguiente:

$$k = \frac{\eta_0}{(\lambda\dot{\gamma})^{2p}} \quad \text{y} \quad n = 1 - 2p$$

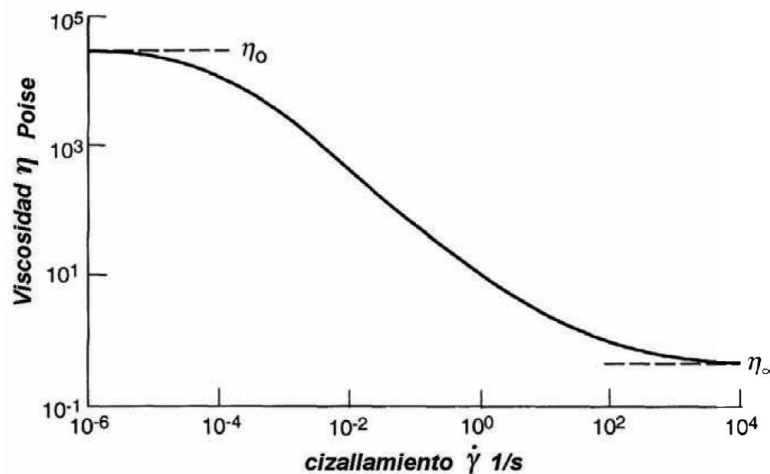


Figura 8 Comportamiento típico de un material con viscosidad estructural.

1.3.2.2.2. Comportamiento Viscoplastico

El comportamiento de flujo de un material viscoplastico se distingue por la aparición de un esfuerzo de corte umbral, por debajo del cual el material no fluye de forma viscosa, sino más bien como un sólido elástico. Una vez excedido el umbral, el flujo adquiere características viscosas; o sea, fluye como un líquido.

El reograma mostrado en la Figura 9 se refiere a un comportamiento plástico ideal. En este caso si la tensión de cortadura aplicada es inferior a τ_0 , el producto se comporta como un sólido. Si es superior a τ_0 se comporta como un fluido Newtoniano. τ_0 representa un esfuerzo de umbral crítico para que el fluido empiece a fluir (Mendez et al., 2010).

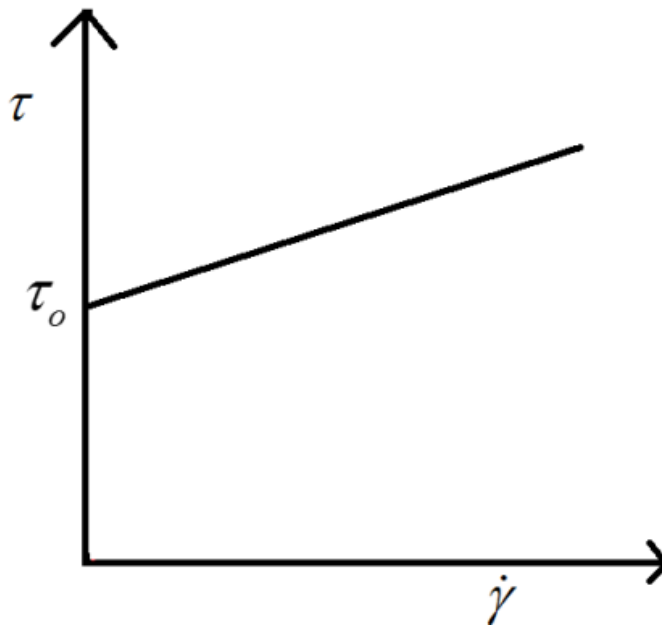


Figura 9 Reograma para un fluido plástico.

El caso anterior es el llamado fluido plástico ideal o de Bingham, donde la ecuación de Newton se transforma en la de Bingham.

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (41)$$

Como ejemplo de fluidos plásticos se encuentran pastas, suspensiones, emulsiones, grasas, pinturas, cristales líquidos, etc. (Van Wazer et al., 1963; Yoshimura et al., 1987; Cheng, 1986). Este modelo se ha aplicado en el estudio del comportamiento de suero de puré de albaricoque (Costell et al., 1982; Costell et al., 1985), zumos naturales de manzana (Ibarz y Casero, 1987), geles de pectina (Fiszman et al., 1984), entre otros.

Existe otro modelo matemático, la ecuación de Herschel-Bulkley, que permite representar comportamientos viscoplásticos más complejos, donde:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (42)$$

Esta última expresión combina la primera respuesta elástica ($\tau < \tau_0$), con un comportamiento de Ley de Potencia (generalmente reofluidizante) cuando $\tau < \tau_0$. En general, puede verificarse que para intervalos de medición que involucran bajas tasa de corte (pero lo suficientemente grandes para superar τ_0). Esta ecuación se ha utilizado en el estudio reológico de clara de huevo (Tung et al., 1970), zumos de kiwi (Ibarz et al., 1995). Los parámetros reológicos de bastantes alimentos semilíquidos se ajustan a esta ecuación de Herschel-Bulkley (Barbosa y Peleg, 1983). Pero es más apropiada para altas tasas de corte la ecuación de Bingham ya que resulta más conveniente. Existe también otra expresión matemática, denominada modelo de Casson (1959), donde:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_\infty \dot{\gamma}} \quad (43)$$

En esta expresión τ_0 y η_∞ tienen el mismo significado que el modelo de Bingham (Dolz y Durán, 1997). El modelo más adecuado para un fluido viscoplástico dependerá, en definitiva, de la respuesta del fluido a la deformación o el esfuerzo, y que tan bien se ajusten los datos experimentales a la expresión matemática.

1.3.2.2.3. Fluidos Tixotrópicos

El termino de tixotropía se utilizó al principio para describir la transición sol-gel, isoterma y reversible, producida en algunos sistemas por agitación mecánica (Freundlich y Rawitzer, 1927). Más adelante, sin embargo, se introdujo en la definición la idea del tiempo de respuesta o adaptación de la microestructura a un cambio de flujo. En la Figura 10 se muestran curvas de flujo típico para un fluido tixotrópico cuando este ha sido sometido a ciclos sucesivos de cizallamiento. A medida que progresan los ciclos de cizallamiento, la resistencia a fluir cambia, produciendo lazos de histéresis. Si la resistencia a fluir disminuye a medida que evoluciona la deformación, se dice que el material presenta una tixotropía positiva. Si ocurre el comportamiento opuesto, se dice que el comportamiento es tixotrópico negativo.

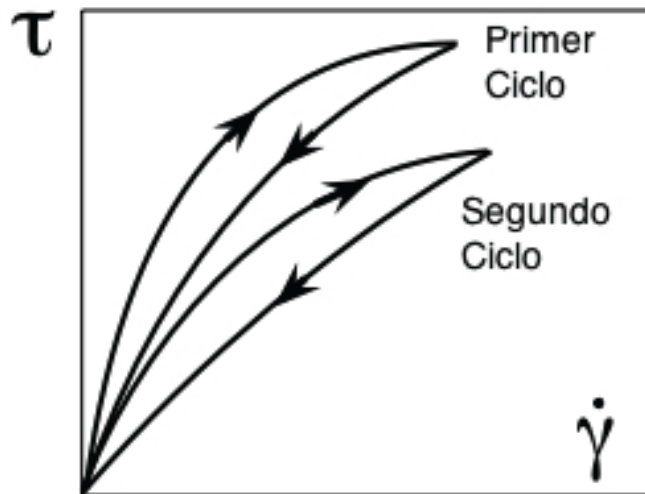


Figura 10 Comportamiento de flujo de fluidos tixotrópicos sometidos a varios ciclos de cizallamiento.

Existen también fluidos que ostentan un incremento de viscosidad cuando son sometidos a bajas tasas de corte; estos materiales son llamados reopécticos. Otro comportamiento típico en un fluido tixotrópico se muestra en la Figura 11. En esta figura se representa la viscosidad en función del tiempo, para diferentes tasas de corte. Puede observarse que la viscosidad tiende a disminuir a medida que progresa el cizallamiento, aunque la reducción es mucho más acentuada a bajas tasas de corte que a altas tasas de corte.

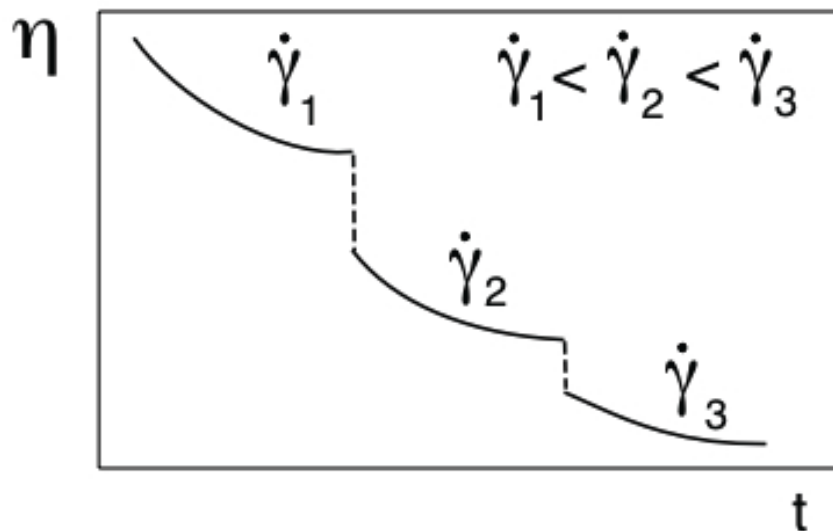


Figura 11 Evolución de la viscosidad aparente en función de los cambios en escalón de la tasa de corte, para fluidos tixotrópicos.

1.3.2.2.4. Fluidos viscoelásticos.

Son los formados por la suma de un componente elástico (Hookeano o no) que absorbe la energía aplicada, transformándola durante la deformación en energía potencial, de forma que cuando esta cesa, la deformación vuelve a su estado inicial, y un componente viscoso (Newtoniano o no), que absorbe la energía aplicada transformándola en calor y fluyendo. El término viscoelasticidad engloba el comportamiento de muchos fluidos que pueden exhibir elasticidad y flujo cuando son sometidos a un cizallamiento. La mayor parte de las pastas y emulsiones concentradas, así como los geles, suelen mostrar viscoelasticidad. Esto se traduce en el comportamiento siguiente: a bajas deformaciones, el fluido viscoelástico se comporta literalmente como un sólido elástico. A altas deformaciones, estos fluyen de forma viscosa; es decir, como líquidos. La causa del comportamiento viscoelástico es la misma que produce la viscoplasticidad y la tixotropía. Estos materiales se caracterizan por la presencia de una estructura tridimensional incompleta, que se destruye por la aplicación de un esfuerzo y solo se recupera parcialmente cuando el esfuerzo es removido. Mientras más completa y resistente a la ruptura es la estructura, más pronunciada es su elasticidad y mientras más fácil se rompa su estructura, mayor es su comportamiento viscoso (Borwankar y Shoemaker, 1992).

La proporcionalidad del esfuerzo y la deformación pueden ser entendidos como la capacidad de una red para deformarse elásticamente pero manteniendo la estructura de la red intacta. La energía de deformación dentro de la red es almacenada reversiblemente y puede ser recuperada cuando el esfuerzo es retirado. Cuando se utilizan esfuerzos por encima de la viscoelasticidad lineal los elementos de la red son formados más allá de sus límites mecánicos. Las moléculas pueden entonces iniciar un desdoblamiento y permanentemente cambiar de posición con respecto a otras: la muestra comienza a fluir cada vez más y adelgazar el corte. Normalmente los esfuerzos se mantienen a las muestras dentro de su intervalo de la región lineal viscoelástica y en muchos casos son muy pequeños (Gebhard, 1994).

1.3.3. Pruebas reológicas oscilatorias

Las pruebas oscilatorias someten un fluido a un esfuerzo o deformación sinusoidal con un reómetro, donde la deformación aplicada varía sinusoidalmente con el tiempo (Figura 12), esto se representa con la siguiente expresión (Roderick, 2009):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (44)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación y ω la frecuencia. El esfuerzo varía con la misma frecuencia, pero presentando un desfase con respecto a la deformación ϕ .

$$\tau = \tau_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (45)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones que describen el comportamiento de la deformación y el esfuerzo, es posible desarrollar una ecuación constitutiva:

$$\tau = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (46)$$



Figura 12 Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase entre ambos.

El módulo de almacenamiento o elástico $G'(\omega)$, es una medida de la energía almacenada y recuperada por el material en un ciclo y es un indicador del componente elástico del material. El módulo de pérdida $G''(\omega)$, es una medida de la energía disipada como calor por el material en un ciclo y es un indicador del componente viscoso del material (Steffe, 1996; Marangoni y Rousseau, 1998):

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds \quad (47)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds \quad (48)$$

Donde $s = t - t'$. El desarrollo de la ecuación (45) nos lleva a la siguiente ecuación:

$$\tau = \tau_0 [\cos(\varphi) \sin(\omega t) + \sin(\varphi) \cos(\omega t)] \quad (49)$$

Comparando la ecuación (46) con la (49) obtenemos:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\varphi) \quad (50)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\varphi) \quad (51)$$

Por lo tanto, el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación. El módulo de pérdida es el cociente entre el esfuerzo que está desfasado $\frac{\pi}{2}$ con la deformación. Expresando las funciones armónicas en forma compleja se llega a la ecuación:

$$\frac{\tau^*}{\gamma^*} = G^* = G' + iG'' \quad (52)$$

donde G^* recibe el nombre de módulo complejo, el cual es el módulo del vector obtenido como suma de las contribuciones de los módulos elástico (G') y viscoso (G'').

1.3.4. La ecuación de Maxwell

Desde el siglo XIX Maxwell (Mottahedi et al., 2009) había detectado la inconsistencia de la Ley de Newton de viscosidad, debida precisamente a la carencia de la derivada temporal. En 1867 propuso con base en un modelo físico una ecuación para el tensor esfuerzo cortante τ tomando en consideración dicho término, una ecuación equivalente a la de Maxwell, para transferencia de calor en sólidos, fue propuesta por Cattaneo en 1958 y también, en el mismo año por Vernotte, por lo que es llamada a veces como ecuación de Maxwell-Cattaneo-Vernotte (Mario, 2005).

La ecuación de Maxwell representa el comportamiento de un fluido de Newton como un pistón trabajando en un cilindro y el comportamiento elástico como el de un sólido de Hooke mediante un muelle, ambos conectados en serie (Macosko, 1994). El pistón (Figura 13) representa la disipación de energía en forma de calor mientras que el muelle representa la energía almacenada en el cuerpo (Figura 14). Con el pistón el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada, al contrario de lo que ocurre en el muelle en el cual el módulo E_y es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación.

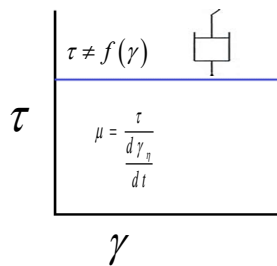


Figura 13 Pistón.

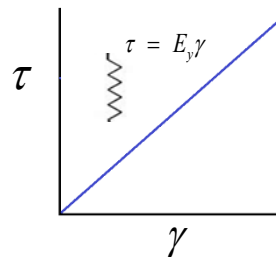


Figura 14 Muelle.

Como mencionamos antes se conectan en serie formando el siguiente sistema (Figura 15)

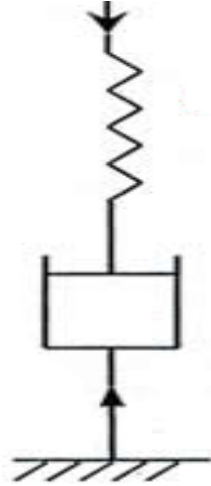


Figura 15 Modelo de Maxwell de fluidos viscoelásticos.

Al estar conectados en serie ambos elementos, sus deformaciones se suman

$$\gamma = \gamma_{\eta} + \gamma_{E_y} \quad (53)$$

Y la rapidez de deformación también

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\eta} + \dot{\gamma}_{E_y} \quad (54)$$

El esfuerzo es el mismo para los dos elementos en serie

$$\tau = \tau_{\eta} = \tau_{E_y} \quad (55)$$

Tenemos que

$$\dot{\gamma}_{\eta} = \frac{\tau}{\mu} \quad (56)$$

$$\dot{\gamma}_E = \frac{\dot{\tau}}{E_y} \quad (57)$$

Entonces la rapidez de deformación es:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\mu} + \frac{\dot{\tau}}{E_y} \quad (58)$$

Multiplicando por μ obtenemos la siguiente ecuación:

$$\mu \dot{\gamma} = \tau + \lambda \dot{\tau} \quad (59)$$

$\lambda = \frac{\mu}{E_y}$ Es una constante de tiempo conocida como tiempo de relajación de los esfuerzos y puede definirse como el tiempo en que el sistema tarda en llegar al estado de equilibrio local después de una perturbación. A los fluidos con este comportamiento reológico simple se les denominan fluidos de Maxwell (Cates, 1987).

La viscoelasticidad de los fluidos, sean o no repuestas lineales, la caracterización viscoelástica se suele hacer de las siguientes formas (Ibarz, 1993): relajación al esfuerzo, cedencia a la deformación,

recuperación de la deformación y experimentos oscilatorios entre otros. Existen estudios donde han analizado las ecuaciones que representan los fluidos con varios métodos, por ejemplo Manfred et al. (1998) analizaron el comportamiento de las ecuaciones que representan los fluidos poliméricos en régimen no lineal con el análisis de Fourier, otros se apoyan en la teoría de cálculo fraccional y en la transformada de Laplace (Wenchang et al., 2002), Carrera et al., 2012 analizaron fluidos no newtonianos con el modelo de Maxwell fraccional.

1.4. Electroquímica

La electroquímica que es una parte de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. El campo de la electroquímica representa un área importante de la investigación moderna que unificó los estudios de electricidad y química. Esta conexión fue identificada muy temprano por los científicos para convertir la energía química en electricidad, como lo demostró Volta en 1793 cuando descubrió la primera batería. Del mismo modo, la energía eléctrica se puede convertir en energía química para demostrar electrosíntesis a una variedad de compuestos útiles, con una de las primeras demostraciones de esto realizada en 1800 por Nicolson, quien utilizó la batería de Volta para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Más tarde, Faraday demostró que existe una relación cuantitativa entre la cantidad de electricidad consumida en una reacción electroquímica y la cantidad de productos de electrólisis, proporcionando el camino para estudios más sistemáticos de reacciones electroquímicas. En esencia, la electroquímica se refiere a la reacción de una especie química en la interfaz entre un conductor de electrones y un conductor iónico donde hay un transporte de carga entre las especies químicas y el electrodo. El electrodo generalmente consiste en un metal o material semiconductor y el conductor iónico, que se denomina electrolito, puede estar basado en solución (iones disueltos en solventes acuosos u orgánicos) o en estado sólido. Desde estos primeros ejemplos y las muchas ideas fundamentales sobre la cinética y la termodinámica de las reacciones electroquímicas fueron descubiertos y desarrolladas por científicos eminentes como Nernst, Heyrovsky, Frumkin, Volmer, Tafel, Wagner, Pourbaix, Marcus, Gerischer, Conway y Bockris, entre otros más. La disciplina de la electroquímica ha florecido en un campo verdaderamente multidisciplinario que abarca las ciencias físicas, químicas y biológicas. Se destaca la aplicabilidad de la electroquímica para una variedad de áreas amplias, como la conversión y el almacenamiento de energía, la electrosíntesis, la corrosión y la química electroanalítica, que es solo una selección de muchos temas que se están estudiando actualmente en el campo (Bard y Faulkner, 2001; Fisher, 1996; Compton, 2011; Kissinger, 1996; Kharton, 2009; AP O'Mullane, 2013).

1.4.1. Principios Electroquímicos

Una celda electroquímica se puede formar colocando dos materiales conductores (electrodos) conectados dentro de una solución de electrolito. La solución de electrolito es un líquido conductor iónico que contiene típicamente una proporción de sal o ácido disociable. Dentro de la celda, tienen lugar dos conjuntos de reacciones en los electrodos separados, que están conectados por el flujo de corriente. Esta corriente fluye en forma de electrones en los electrodos y como iones en el electrolito, que separa los electrodos. En el proceso anódico, el ánodo extrae electrones de la celda y, por lo tanto, es una oxidación.



La reacción del cátodo suministra electrones a la celda y, por lo tanto, es una reducción.



Por tanto, el movimiento de los iones es responsable de la transferencia de carga en la solución de un electrodo al otro. En la práctica, la carga será transportada por varios iones, tanto cationes (cargados positivamente) como aniones (cargados negativamente). La velocidad de transferencia de carga en la celda es, por tanto, la velocidad total de las reacciones de los electrodos, que se mide convenientemente mediante la corriente. La relación entre la carga pasada y la velocidad de reacción se encuentra mediante la ley de electrólisis de Faraday, que se puede representar como

$$r_j = i/nF \text{ (mol/m}^2\text{s)} \quad (62)$$

Donde el término i es la densidad de corriente, F es la constante de Faraday y n es el número de electrones en la ecuación de reacción (Scott, 2016).

1.4.1.1. Termodinámica electroquímica y potencial de reducción

El potencial ideal al que funciona una pila se determina a partir del cambio de energía libre de Gibbs de las reacciones de la pila. La energía libre de Gibbs, ΔG es la cantidad máxima de trabajo de no expansión que se puede extraer de un sistema cerrado y solo se puede lograr en un proceso completamente reversible. Cuando un sistema cambia de un estado inicial a un estado final bien definido, durante una transformación reversible, la energía libre de Gibbs es igual al trabajo intercambiado por el sistema con su entorno, menos el trabajo de las fuerzas de presión. La energía de Gibbs también es el potencial químico que se minimiza cuando un sistema alcanza el equilibrio a presión y temperatura constantes.

La energía libre de Gibbs se proporciona a menudo en condiciones estándar. El cambio de energía libre estándar de formación (ΔG_f°) es el cambio en la energía libre que ocurre cuando un compuesto se forma a partir de sus elementos en sus estados termodinámicamente estables. Las condiciones de estado estándar son:

- Las presiones parciales de cualquier gas involucrado en la reacción es de 0.1 MPa.
- Las concentraciones de todas las soluciones acuosas son 1.0 mol / dm³ (M).
- Los sólidos tienen una actividad de 1.0.
- Una temperatura de 25 °C (298 K).

Considerando la siguiente reacción



La siguiente ecuación relaciona la energía libre de reacción en estado estándar con la energía libre de reacción en cualquier otra condición:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[A_{red}]^c [B_{ox}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} = \Delta G^0 + RT \ln [Q] \quad (64)$$

Donde R = es la constante de gas ideal (8.314 J/mol K) y Q es el cociente de reacción

$$Q = \frac{[A_{red}]^c [B_{ox}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} \quad (65)$$

La ecuación anterior es aplicable a soluciones diluidas en las que se ha utilizado la concentración para aproximar la actividad de una especie.

El valor del cambio de energía libre determina si una reacción tiene el potencial de ser espontánea o no:

- Si $\Delta H^0 < 0$ y $\Delta S^0 > 0$, entonces la reacción será espontánea ($\Delta G^0 < 0$) a cualquier temperatura, es decir, exógena.
- Si $\Delta H^0 > 0$ y $\Delta S^0 < 0$, entonces la reacción será no espontánea ($\Delta G^0 > 0$) a cualquier temperatura, es decir, endógena.

Para los sistemas electroquímicos, podemos relacionar la energía libre de Gibbs con el potencial electroquímico (Wilson 2002).

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (66)$$

Así, para la reacción (Ecuación 66) anterior, dado que $\Delta G = -nF\Delta E$, obtenemos la ecuación de Nernst para determinar el potencial E:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{red}]^c [B_{ox}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} \quad (67)$$

Donde E^0 es el potencial estándar. Tenga en cuenta que Δ se ha eliminado pero el valor de E implícitamente significa una diferencia de potencial. En condiciones estándar $E = E^0$, ya que las actividades (concentraciones) de todos los componentes es 1.0.

El potencial de equilibrio de la celda se compone de dos componentes, el ánodo y el potencial de equilibrio del cátodo (media celda), de manera que

$$E^0 = (E_e)_c - (E_e)_a \quad (68)$$

Esta es la situación de equilibrio, cuando no fluye corriente y representa el potencial máximo que la celda puede alcanzar para un proceso galvánico (termodinámicamente espontáneo). Cuando fluye una corriente, se dice que el electrodo está polarizado y el potencial del electrodo se aparta de su valor de equilibrio y toma un valor E . El grado de polarización se mide en términos de sobrepotencial η , que se define como

$$\eta = E - E_e \quad (69)$$

La ecuación de Nernst se escribe como

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln[Q] \quad (70)$$

La ecuación de Nernst se aplica a cada electrodo en una celda electroquímica y, en consecuencia, se puede aplicar a la reacción general de la celda. Los electrones no se consideran en el cociente de la reacción. Las reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en la interfaz electrodo-solución se pueden dividir en cuatro principales (Scott, 2015): reacción electroquímica, electrocatálisis heterogénea, electrocatálisis redox heterogénea y catálisis redox homogénea.

Un proceso electroquímico simple es cuando un reactivo se transforma en un producto mediante la transferencia de un electrón del electrodo a la especie en solución, sin entrar en contacto o interactuar con la superficie de manera significativa. En la electrocatálisis heterogénea, la fuerte adsorción de material de partida en la superficie reduce la barrera de activación para que la reacción transcurra a través de una especie intermedia y haya un flujo neto de carga electrónica. Los pasos químicos en el proceso, más que los pasos electroquímicos, son catalizados por la interacción con la superficie. Las constantes de velocidad de las reacciones electrocatalíticas exhibirán una amplia variación con el tipo de electrodo (electrocatalizador) utilizado y los coeficientes cinéticos característicos asociados pueden incluso cambiar con el material del electrodo, lo que indica que puede estar ocurriendo un mecanismo de reacción alternativo.

El rendimiento de los procesos electroquímicos puede verse afectado significativamente si la superficie del electrodo se modifica con una capa, al menos una monocapa, de un sistema redox. Este sistema redox puede servir como mediador para los reactivos, así como como una nueva superficie para interacciones adsorbidas con reactivos y otras moléculas. El mediador exhibe un comportamiento catalítico típico y se regenera continuamente a medida que ocurre la reacción. Este tipo de catálisis se denomina catálisis redox y es análogo al caso de la catálisis redox homogénea, donde la reacción entre el mediador redox y el reactivo no se produce en la superficie sino en algún lugar de la solución (Scott, 2016).

La electroquímica se divide en dos ramas de estudio, que son: las celdas galvánicas y las electrolíticas. La celda galvánica es donde una reacción química espontánea produce electricidad como las baterías y pilas, la celda electrolítica es donde una fuente de corriente externa provoca una

reacción química. Para estudiar estos fenómenos existen métodos los cuales se dividen en estáticos y dinámicos

1.4.2. Clasificación de métodos y técnicas.

1.4.2.1. Métodos dinámicos

1.4.2.1.1. Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica de curvas de corriente-voltaje, se basa en medidas de potencial eléctrico y/o corriente eléctrica entre dos electrodos a través de una disolución conductora o de algún electrolito. El flujo de corriente eléctrica se hace posible mediante reacciones de oxidación-reducción (redox) en la interfase entre los electrodos y la disolución de electrolito. El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica, a partir de la cual se pueden interpretar las reacciones de los electrodos en las interfaces de solución. Dado que las curvas de corriente-voltaje, llamadas voltamogramas, incluyen propiedades sensibles de las composiciones en solución y los materiales de los electrodos, su análisis proporciona no solo estructuras químicas y mecanismos de reacción sobre una base científica, sino también la fabricación electroquímica a nivel industrial. Los voltamogramas varían en gran medida con el tiempo de medición, excepto las mediciones en estado estacionario, por lo que es importante prestar atención a las variables de tiempo. El voltaje es una variable de control en la voltamperometría convencional, y la corriente es una medida detectada en función del voltaje aplicado en un momento dado. El equipo para voltamperometría está compuesto por electrodos, solución e instrumentos eléctricos para el control de voltaje (Aoki y Chen, 2018).

La voltamperometría incluye varios tipos: barrido lineal, cíclico, onda cuadrada, decapado, corriente alterna (CA), pulso, microelectrodo de estado estacionario y voltametría hidrodinámica, según el modo del control de potencial. La técnica más utilizada es la voltametría cíclica (CV) en una escala de tiempo de segundos. En contraste, la voltamperometría utilizada actualmente en un tiempo tan corto como milisegundos es la voltamperometría de CA (Bard y Faulkner, 2001). Un solo experimento de CV solo insinúa los eventos que constituyen la reacción electroquímica en el electrodo. Sin embargo, se pueden usar múltiples experimentos de CV para una variedad de aplicaciones, que incluyen:

- La determinación del comportamiento reversible o no reversible de un par redox
- El número de electrones transferidos en una oxidación o reducción
- Potenciales formales
- Constantes de velocidad
- Constantes de formación
- Mecanismos de reacción

- Coeficientes de difusión

En un experimento CV, el potenciostato aplica una rampa de potencial al electrodo de trabajo para cambiar gradualmente potencial y luego invierte el escaneo, volviendo al potencial inicial (forma de onda triangular en la Figura 16).

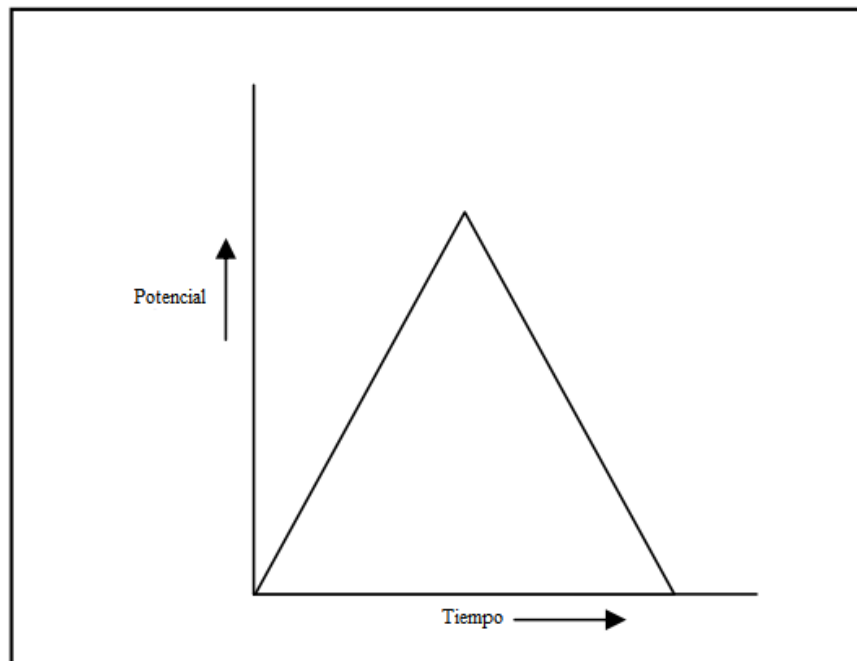


Figura 16 Forma de onda de excitación típica para voltametría cíclica analógica.

Durante el barrido potencial, el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado. Estos valores se utilizan para trazar el gráfico CV de la corriente frente al potencial aplicado. Puede ejecutar experimentos de CV de ciclo único o ciclo múltiple. La repetición de la forma de onda potencial permite que el sistema llegue a un estado estable o permite la acumulación de productos de reacción en la superficie del electrodo.

La Figura 17, una gráfica de CV típica, muestra las cuatro piezas importantes de información obtenidas de un experimento de CV: la altura del pico catódico (I_{pc}), la altura del pico anódico (I), el potencial del pico catódico (E) y el potencial del pico anódico (E_{pa} , E_{pc}). Tenga en cuenta que la Figura 17 utiliza la convención estadounidense para trazar datos electroquímicos, es decir, potencial negativo a la derecha y corriente catódica (reductora) positiva (hacia arriba), (Parameters E.)

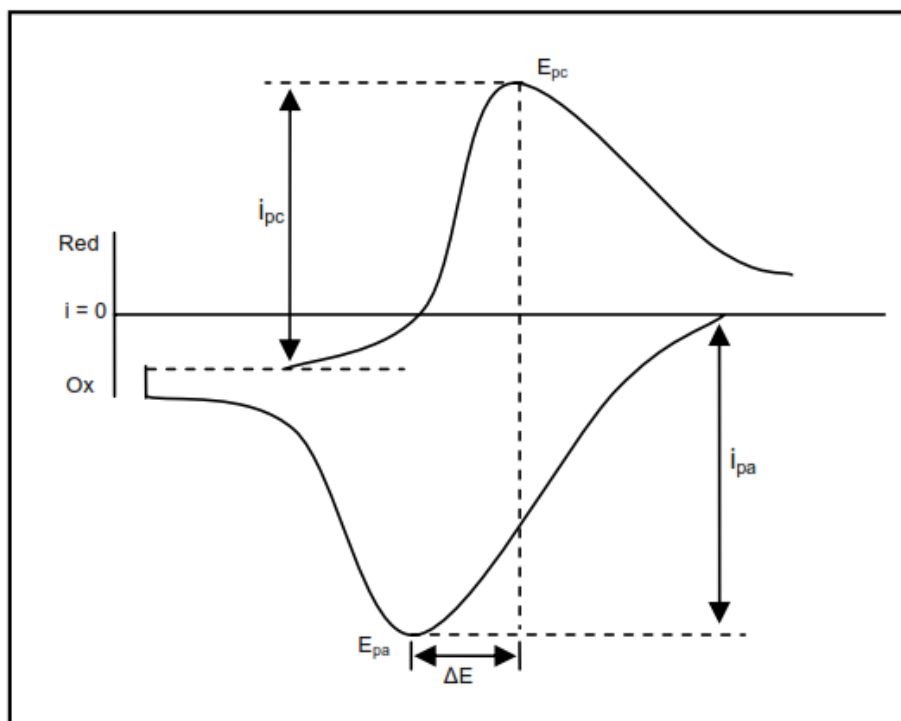


Figura 17 Voltamograma cíclico para un caso reversible.

1.4.2.1.2. Coulombimetría

La coulombimetría utiliza la corriente aplicada o el potencial para convertir completamente un analito (mediante oxidación o reducción electródica) de un estado de oxidación a otro. En estos experimentos, la corriente total que pasa se mide directamente o indirectamente. El conocimiento del número de electrones que han pasado nos puede indicar la concentración del analito o, cuando la concentración se conoce, el número de electrones transferidos en la reacción redox. Las formas comunes de coulombimetría incluyen la coulombimetría potenciostática o coulombimetría a potencial controlado y la coulombimetría a intensidad constante, así como una variedad de titulaciones coulombimétricas, que a continuación se describen:

- Coulombimetría potenciostática: En este tipo de análisis el potencial del electrodo de trabajo se mantiene en un valor constante que provocara que el analito reaccione cuantitativamente con la corriente sin que intervengan otros componentes de la muestra. La instrumentación que se utiliza en la coulombimetría potenciostática se compone de una celda de electrolisis, un potenciostato y un dispositivo integrador para determinar el número de coulombios, pueden ser celdas o potenciostatos.
- Coulombimetría a corriente constante: La intensidad de corriente se mantiene constante durante toda la electrolisis, por lo cual, en este caso, la cantidad de electricidad es igual al producto

$i \times t$, donde i es la intensidad de corriente, que es constante, y t es el tiempo necesario para alcanzar el punto necesario para alcanzar el punto de equivalencia de reacción (H. Brown y M. Salle, 1977).

- Titulaciones coulombimétricas
 - Directa

Se basa en la obtención de la cantidad de material que reacciona a partir de la cuantificación de la carga eléctrica empleada en la reacción. Esta medición a su vez puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes.

Con corrosión constante: En este caso se aplica una corriente directa durante un determinado tiempo. Al conocerse los dos parámetros se puede calcular fácilmente el valor de la carga $Q=i \times t$. Este método requiere un perfecto conocimiento de la solución del trabajo puesto que puede ocurrir que luego terminada la reacción de interés el potencial se mueve a valores donde comienzan otras reacciones electroquímicas y no ser advertido si no se monitorea la variación de potencial.

Con potencial constante: En este caso, se aplica una diferencia de potencial constante en la celda de medida, este valor se selecciona de modo tal de asegurar que solo la especie de interés sufrirá la reacción electroquímica. En este caso la corriente será constante con el tiempo y la carga se obtendrá a partir de la integral de la curva corriente-tiempo.

- Indirecta

Se basa en la determinación de la carga necesaria para alcanzar el punto equivalente de una reacción dada. Es decir que se trata de una titulación coulombimétrica, donde el titulante no es agregado desde una bureta sino que es generado en el medio de reacción. Estas pueden ser de 2 maneras.

Titulación directa: El analito reacciona directamente en el electrodo de trabajo. Dado que no es seguro tener en este caso una eficiencia de 100%, este método no es muy empleado.

Titulación indirecta: El titulante es generado electroquímicamente y reacciona con el analito (DeFord y Bower, 1958).

1.4.2.1.3. Cronoamperometría

Este método aplica un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente con el tiempo. Esta técnica es comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos. A diferencia de otras técnicas, esta puede proporcionar esta información en un solo experimento, además puede ejecutar múltiples experimentos para caracterizar aún más el sistema. La Figura 18 muestra una forma de onda de excitación potencial típica y la respuesta de corriente resultante. Esta respuesta requiere difusión lineal semiinfinita (es decir, una solución sin agitación, difusión lineal a la

superficie del electrodo, un electrodo plano y un electrolito de soporte para asegurar la ausencia de migración de iones) y ninguna otra reacción.

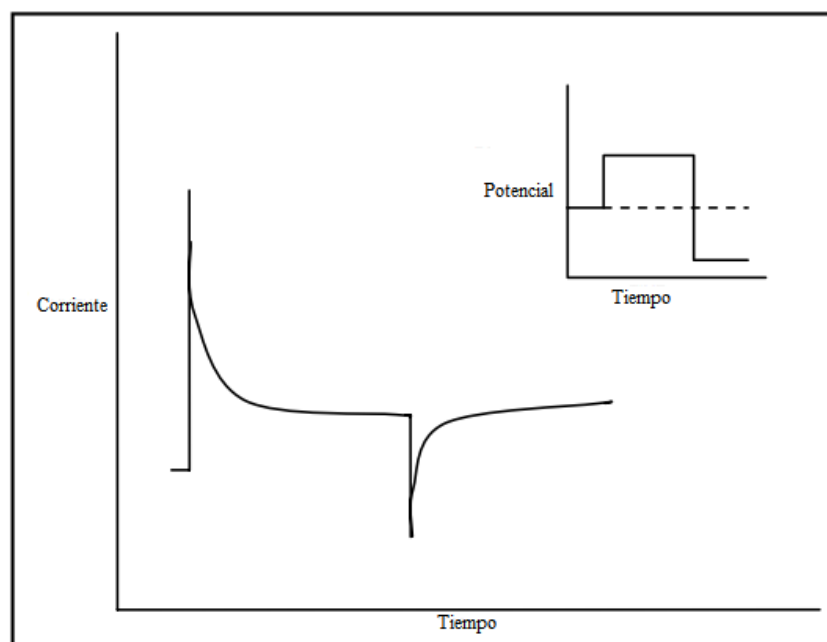


Figura 18 Cronoamperograma típico. Comportamiento de tiempo contra corriente y tiempo contra potencial.

Tipos de cronoamperometría:

- **Cronoamperometría de impulso sencillo.** Consiste simplemente en la aplicación de un voltaje durante un cierto intervalo de tiempo y el registro de la corriente resultante en dicho lapso. de impulso sencillo y la variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. Esta técnica puede usarse para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, denominados de control difusional, que forman una capa, obstaculizando el contacto de especies con el metal así mismo, se ha encontrado aplicación en la evaluación de aditivos que se agregan a las celdas de electro-refinación de metales con el propósito de promover los mecanismos de transporte de las especies electroactivas
- **Cronoamperometría de doble impulso.** Es una extensión de la anterior, ya que nuevamente se aplica un voltaje, pero con dos intervalos de tiempo diferente, la duración de la aplicación está determinada por el proceso que se analiza. Con esta técnica se intenta establecer la participación de las especies químicas, producto del primer estímulo, en reacciones posteriores. Los productos de una reacción también se pueden estudiar mediante la aplicación de una función de potencial rectangular repetitiva dando origen a la técnica denominada cronoamperometría cíclica.

La principal aplicación de estas técnicas se encuentra en el proceso de electrosíntesis, pues con ella se puede establecer el voltaje y el tiempo de duración del pulso que producirá el producto deseado, información que permite el diseño óptimo de algún reactor electroquímico.

1.4.2.1.4. Cronopotenciometría

Este método aplica una corriente constante, o un pulso de corriente y es analizado el cambio de potencial respecto al tiempo. La corriente constante aplicada al electrodo de trabajo causa que las especies electroactivas se reduzcan a una velocidad constante. El potencial del electrodo se mueve a valores característicos de la pareja redox y varía con el tiempo a medida que la relación de concentración $[O]/[R]$ cambia en la superficie del electrodo. En el caso de una reducción, después de que la concentración de O cae a cero en la superficie del electrodo, el flujo de O se vuelve insuficiente para aceptar todos los electrones se fuerzan a través de la interfaz electrodo-electrolito. El potencial, en este momento de transición, cambia rápidamente hacia valores más negativos hasta que pueda comenzar una nueva segunda reacción. Una de las ventajas sobre los métodos polarográficos/voltamperométricos más comunes es la determinación de especies en altas concentraciones. Las precisiones típicas para el método son del 4-5%. (Mortimer, 1999).

Un cronopotenciograma típico se muestra en la Figura 19. Puede comprender la curva considerando los eventos en la superficie del electrodo. Para que la corriente fluya en el electrodo, debe tener lugar una reacción. El potencial del electrodo es el mínimo requerido para impulsar una reacción que respalde la corriente constante. Si hay una especie presente que se oxida o reduce más fácilmente que el solvente, el electrodo será conducido al potencial apropiado para esa reacción. A medida que la concentración de esa especie en la superficie del electrodo se mueve hacia cero, el potencial del electrodo se mueve hacia el próximo potencial estable del sistema.

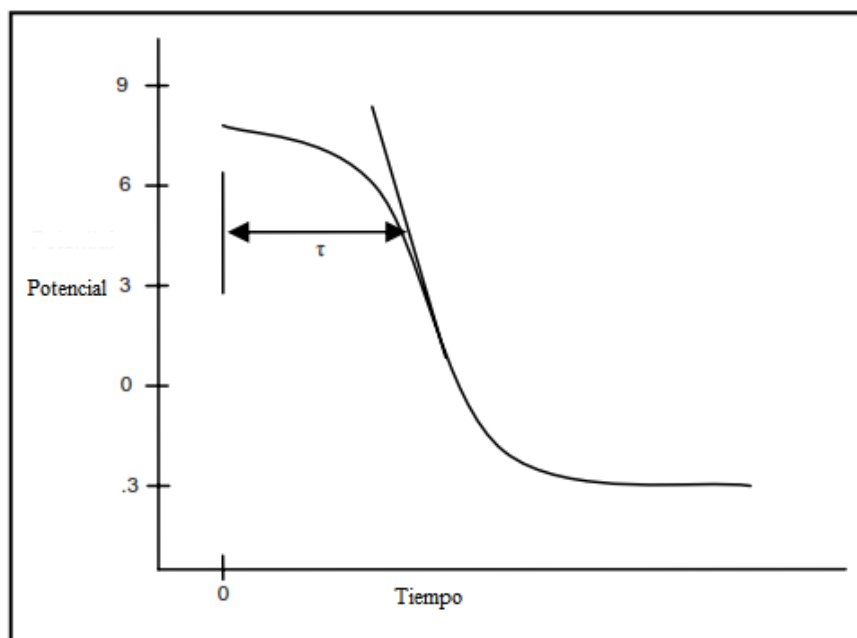


Figura 19 Cronopotenciograma típico. Comportamiento de tiempo contra potencial.

El cronopotenciograma en la Figura 19 es para una sola especie en una solución ácida. El electrodo asume un potencial inicial requerido para reducir el ion metálico M^{++} a metal ion M^{+} . A medida que disminuye la concentración de M^{++} en la superficie del electrodo, el potencial del electrodo se mueve gradualmente más negativo hasta que la concentración de iones metálicos se agota en la superficie del electrodo. Tan pronto como no exista más ion metálico en la superficie, el potencial del electrodo cambia al potencial necesario para soportar una reacción que dará lugar a la corriente deseada (parametro E).

1.4.2.2. Métodos estáticos

1.4.2.2.1. Ruido electroquímico

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. Es una técnica que permite estimar la velocidad y los mecanismos de corrosión de aleaciones metálicas mediante la medida y análisis de las fluctuaciones de corriente y potencial. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática. Su principal ventaja frente a otras técnicas electroquímicas es que el proceso de

medida no perturba externamente el sistema corrosivo, por lo que el sistema se mantiene en el potencial natural de corrosión (Tamayo y Chavarín, 2002).

- Medición de Ruido Electroquímico

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultáneamente. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente “idéntico”. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idéntico o de un solo electrodo bajo control potencioestático (Figura 20).

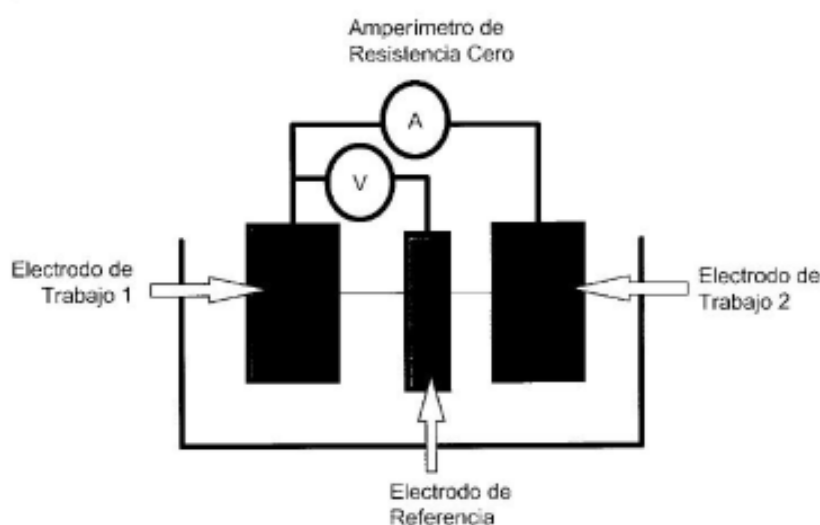


Figura 20 Medición de la resistencia de ruido.

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (cinética electroquímica), o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas (Cottis, 2001).

- Características del Ruido Electroquímico

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de nV a mV para el ruido electroquímico en potencial, y de nA a mA para el ruido

electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento (Gabrielli y Keddum, 1992).

1.4.2.2.2. Potenciometría

La potenciometría es una técnica electroanalítica con la que se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución empleando un electrodo de referencia (un electrodo con un potencial conocido y constante con el tiempo) y un electrodo indicador (un electrodo sensible a la especie electroactiva) y un dispositivo de medida de potencial (Skoog, 2008).

- Electroodos de Referencia

En muchas aplicaciones es deseable que el potencial de media celda de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. Un electrodo con estas características, se denomina electrodo de referencia. Un electrodo de referencia debe ser fácil de montar, proporcionar potenciales reproducibles y tener un potencial sin cambios con el paso de pequeñas corrientes. Dos electrodos comúnmente utilizados que satisfacen estos requisitos son el Electrodo de Calomel y el Electrodo de Plata-Cloruro de Plata.

- Electroodos Indicadores

Junto con el electrodo de referencia se utiliza un electrodo indicador cuya respuesta depende de la concentración del analito. Los electrodos indicadores para las medidas potenciométricas son de dos tipos fundamentales, denominados metálicos y de membrana. Estos últimos se denominan también electrodos específicos o selectivos para iones.

- Usos Generales

- Determinación cuantitativa selectiva de muchos iones inorgánicos y orgánicos en solución
- Determinación de iones en un estado de oxidación específico dentro de una muestra
- Determinación de constantes de estabilidad de complejos
- Determinación de velocidades y mecanismos de reacción
- Determinación cuantitativa de gases ácidos y básicos
- Determinación cuantitativa de productos de reacción enzimáticos

- Aplicaciones Comunes

- Análisis de iones de procesos industriales batch o continuos
- Determinación de monitoreo continuo de la calidad de aire y gases contaminantes
- Determinación de electrolitos en fluidos fisiológicos para análisis clínicos
- Desarrollo de biosensores basados en enzimas inmovilizadas y electrodos
- Determinación de iones constituyentes en muestras de agricultura, medio ambiente y farmacia
- Determinación de pH

- Determinación del punto final en titulaciones de ácidos, bases y redox (Rubinson, 2001).

1.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica permite la caracterización de las propiedades de sistemas electroquímicos y materiales como la resistencia de transferencia de carga (R_p), capacidad de la interfaz estudiada (C), entre otros (Orazem y Tribollet, 2011).

El procedimiento experimental se lleva a cabo aplicando una pequeña señal de potencia (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. En algunos casos, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada (Macdonald y Barsoukov, 2005).

La impedancia, se define como una medida de oposición que presenta un circuito cuando se le aplica una tensión (Lasia, 2017), tomando en cuenta la diferencia de la fase involucrada a diferencia de una señal de voltaje, éste a frecuencia única puede representarse como $V(t) = V_m \sin(\omega t)$, donde V_m es la amplitud y ω es la frecuencia angular (Alias, 1992), como se muestra en la Figura 21.

Cuando esta señal se le aplica a un circuito se establece una corriente sinusoidal $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$ con un ángulo de desfase como se muestra en la Figura 21, donde I_m es la amplitud, θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, que toma el valor de cero si el circuito es puramente resistivo.

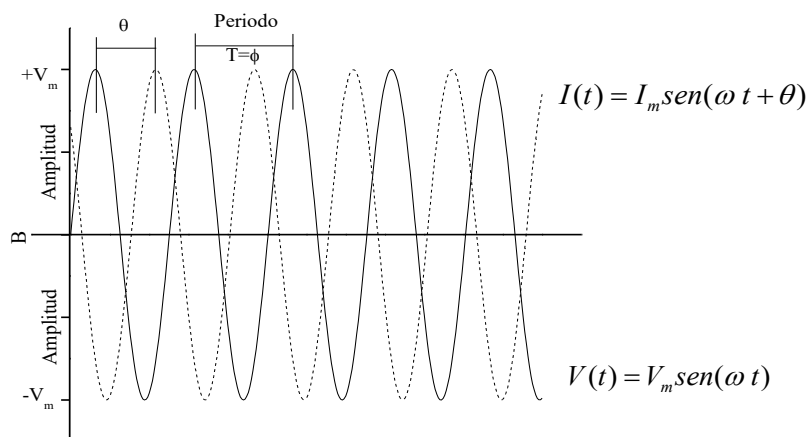


Figura 21 Desfasamiento entre la señal de voltaje y la señal de corriente alterna en un circuito.

La ecuación que representa la impedancia es:

$$Z = \frac{V_m}{I_m} \quad (71)$$

Que contiene un ángulo de fase $\theta(\omega)$, es decir:

$$Z = \frac{V_m}{I_m} e^{j\theta} = \frac{V_m}{I_m} (\cos(\theta) + j \sin(\theta)) \quad (72)$$

Otra forma de representar a la impedancia es identificando la parte real y la parte imaginaria, la cual se le denomina Z' a la parte real y Z'' a la parte imaginaria:

$$Z = Z' + Z''j \quad (73)$$

En algunos casos, donde se utiliza la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, los espectros de impedancia suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como las resistencias (R), los capacitores (C), los inductores (L), etc., estos tienen equivalencias con la impedancia como se muestra en la Tabla 1.

Componente	Impedancia equivalente
Resistencia (R)	$Z_R = R$
Capacitor (C)	$Z_C = -\frac{1}{\omega C}j$ con $j = \sqrt{-1}$
Inductor (L)	$Z_L = L\omega j$
Elemento de fase constante (Q)	$Z_Q = \frac{1}{Y(j\omega)^n}$
Warburg semi infinito (W)	$Z_W = \frac{1}{Y(j\omega)^{\frac{1}{2}}}$

Tabla 1 Elementos usados en circuitos de Impedancia Electroquímica.

Estas equivalencias se combinan de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos y son denominados “circuitos eléctricos equivalentes” (Lvovich, 2012). Por ejemplo, cuando un circuito tiene un capacitor en serie con una resistencia y cuando se tiene una resistencia en paralelo con un capacitor (Yuan et al., 2010) se analiza aplicando las reglas de simplificación de circuitos eléctricos, como se muestra a continuación:

- La impedancia equivalente de elementos en serie se obtiene como la suma de las impedancias de estas (Figura 22), por ejemplo:

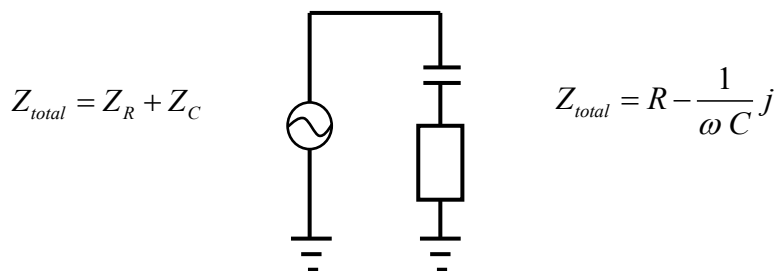


Figura 22 Circuito eléctrico RC en serie.

- La impedancia equivalente de elementos que estén en paralelo es igual a uno sobre la suma de las impedancias de los elementos (Figura 23), por ejemplo:

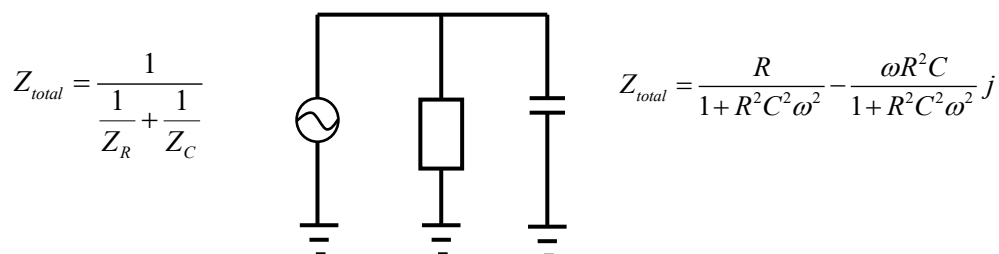


Figura 23 Circuito eléctrico RC en paralelo

El circuito equivalente más simple para una reacción electroquímica es el denominado “Circuito de Randles” (Park y Yoo, 2003). Utilizando la representación de la impedancia en función de la parte real y la parte imaginaria, se presentan y analizan los datos de forma gráfica. El primero es el diagrama de Nyquist que consiste en poner la parte imaginaria Z'' en función de la parte real Z' , y la segunda es el diagrama de Bode, que consiste en poner el módulo de impedancia Z y la diferencia de fase en función del logaritmo de la frecuencia (Zhang, 2009). Los circuitos equivalentes se han utilizado en diferentes estudios, como por ejemplo en una superficie de metal (Baranova y Kusnetsov, 2012) y en celdas de combustible analizadas a diferentes frecuencias (Cimenti et al., 2009), entre otras.

1.4.4. Ecuación de Butler-Volmer

En electroquímica, la ecuación de Butler-Volmer, llamada así por John Alfred Valentine Butler y Max Volmer también conocida como ecuación de Erdey-Grúz-Volmer, es una de las relaciones más fundamentales en cinética electroquímica, es una relación fundamental que se usa para describir la dependencia de la corriente eléctrica sobre un electrodo potencial involucrado en un paso de transferencia de carga monoelectrónica (Mayneord et al., 1979).

Considere la situación en la que existe o se aplica un potencial a un electrodo. El potencial del electrodo se define como la diferencia en el potencial de la superficie del electrodo y el potencial de la solución adyacente a la superficie del electrodo. El potencial de un electrodo es una medida de la energía de los electrones constituyentes. Para medir el potencial (E) se usa un electrodo de referencia que tiene un potencial conocido, para dar un medio de medir la magnitud del potencial en el electrodo de interés. A medida que aumenta el potencial del electrodo en la dirección negativa, los electrones se elevan a niveles de energía cada vez más altos. A potenciales suficientemente negativos, los niveles de energía ocupados por los electrones alcanzan un punto que permite la transferencia de electrones del electrodo a las especies en solución. Por lo tanto, en un electrodo de trabajo, que tiene un potencial E en relación con un electrodo de referencia, los electrones del sólido son recibidos por una especie acuosa. (A) en la interfaz sólido/acuoso, y la subsecuente reacción produce un producto B. Para una reacción electroquímica basada en solución, las especies A y/o B a menudo constituirán una especie cargada (es decir, iones), como se muestra a continuación:



Esta transferencia de electrones constituye el flujo de corriente. Por convención, la corriente positiva fluye desde el electrolito al electrodo en un cátodo y, por lo tanto, los potenciales de cátodo tienen valores negativos y los potenciales de ánodo tienen valores positivos. Para establecer una relación cuantitativa entre la velocidad de reacción y la corriente asociada con la reacción $\frac{A}{B}$, para una reacción reversible que ocurre en la superficie de un electrodo metálico, la velocidad neta de reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$i = n_e F k_+ C_A - n_e F k_- C_B \quad (75)$$

Donde k_+ y k_- son las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa respectivamente.

La reacción directa (la cual consume electrones) contribuye a la corriente negativa, mientras que la reacción inversa (la cual libera electrones) contribuye una corriente positiva. La convención adoptada es tal que una corriente positiva fluye cuando la carga positiva fluye desde el electrodo para la solución; esto es, se produce la generación de electrones (reacción anódica), y los electrones fluyen desde la solución al electrodo (anódica). La dependencia de las constantes de velocidad de la diferencia de potencial se da típicamente en términos de una ecuación de tipo Arrhenius, con una energía de activación asumida proporcional E (Vetter, 2013), esto es:

$$k_+ = k_+^0 \exp[-(1 - \alpha)n_e F E / RT] \quad (76)$$

$$k_- = k_-^0 \exp[(\alpha)n_e F E / RT] \quad (77)$$

Donde k_+^0 y k_-^0 son las constantes de velocidad estándar. Por lo tanto, a partir de las ecuaciones (76) y (77), la densidad de corriente total puede ser expresada como:

$$i = n_e F k_+^0 \exp[-(1 - \alpha)n_e F E / RT] C_A + n_e F k_-^0 \exp[(\alpha)n_e F E / RT] C_B \quad (78)$$

Tenga en cuenta que el parámetro α se denomina coeficiente de transferencia y da la fracción de la diferencia de potencial que influye por la reacción directa (i.e., $(1 - \alpha)E$) y la fracción que afecta la reacción inversa (i.e., αE). La expresión anterior para la densidad de corriente a considerada un potencial arbitrario $E=0$. Consideremos ahora un modelo para la simple transferencia de electrones entre dos iones en solución; ecuación 78. En equilibrio, $E = E_{eq}$, $r_A = 0$, $i = 0$, por lo tanto, la densidad de corriente de intercambio está dada por:

$$n_e F k_{-0} \exp\left[\frac{\alpha n_e F}{RT}(E_{eq})\right] C_B = n_e F k_{+0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)n_e F}{RT}(E_{eq})\right] C_A = i_0 \quad (79)$$

Así en el equilibrio, las corrientes anódicas y catódicas tienen la misma magnitud, igual para i_0 , la densidad de corriente de intercambio. Por lo tanto de las ecuaciones 78 y 79, se obtiene

$$i = i_0 \left(\exp\left[\frac{\alpha n_e F}{RT}(E - E_{eq})\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n_e F}{RT}(E - E_{eq})\right] \right) \quad (80)$$

Definiendo η como el sobrepotencial de activación $\eta = E - E_{eq}$, da la ecuación de Butler-Volmer (BV)

$$i = i_0 \left(\exp\left[\frac{\alpha n_e F}{RT}(\eta)\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n_e F}{RT}(\eta)\right] \right) \quad (81)$$

Nótese que en esta ecuación el término i_0 está en función de la concentración, esta ecuación para la cinética de electrodos reversibles simples muestra que sus características están determinadas por el valor del coeficiente de transferencia y la densidad de la corriente de intercambio.

Una de las hipótesis para la validación de esta ecuación es que el cátodo y el ánodo entran contribuyendo simultáneamente para el flujo total de la corriente en la superficie del electrodo (Rubi y Kjelstrup, 2013), particularmente a baja sobrepotencial. Aunque esto es sometido a múltiples variaciones para incorporar ambos fenómenos tal como fenómenos de transporte, adsorción-desorción, porosidad, entre otras. La ecuación de Butler-Volmer se ha usado extensivamente para explicar la cinética del electrodo de una gran gama de sistemas electroquímicos, debido a la simplicidad del supuesto físico y a la determinación de los parámetros cinéticos sin una instrumentación compleja (Bard et al., 1980). Esto incluye aplicaciones de sonido en cuanto a la interpretación y estimación de parámetros para dc (i.e. voltametría) (Tender et al., 1994; Henstridge et al., 2011; Laborda et al., 2011), modelando reacciones bio-electroquímicas a través de una extensión Monod (Hamelers et al., 2011), y espectroscopia de impedancia electroquímica (Kern et al., 2002).

En particular, un enfoque cinético típico ha sido adoptado para tener en cuenta que el espectro de impedancia tiene como componentes de transferencia funciones de derivada clásica. (Lasia

2014), un concepto que requiere linealidad del supuesto comportamiento de la corriente-potencial transitorio, describiendo bien la ecuación de Butler-Volmer. Sin embargo, la no linealidad puede jugar un rol importante en la respuesta oscilatoria de sistemas electroquímicos (McAdams et al., 1995; McAdams and Jossinet, 2000). A todo esto, la dependencia exponencial de los parámetros cinéticos con respecto al potencial aplicado podría ser considerada en un detallado análisis para un sistema electroquímico. Por instancia, la linealización de la ecuación de Butler-Volmer para calcular la expresión de impedancia descuida la amplitud del potencial oscilatorio, que es un efecto importante para evaluar la dinámica del sistema analizado. En esta misma dirección, se requiere la linealización para cumplir la relación lineal entre corriente y voltaje durante la adquisición de datos experimentales. Y este procedimiento de EIS también implica despreciar los términos de un segundo orden de las variables ac (i.e fasores) esto podría presentar una contribución significativa para algunos casos. Bajo esta condición, la contribución no lineal de la cinética no es considerada en la respuesta simulada, así con vista a información valiosa en un aspecto más general. En conexión con medidas experimentales, con frecuencia resultan las EIS a bajas en la generación de datos intermitentes y ruidosos, particularmente a baja frecuencia, lo que dificulta el análisis de tiempo constante en la región del espectro.

Solo hay pocos estudios de impedancia reportados sobre respuestas a altos armónicos (i.e. análisis no lineal) en un solo paso de transferencia monoelectrónica. Principalmente, el análisis ha sido realizado usando un sistema ideal (i.e. condiciones estándar, proceso homogéneo) en orden para evitar que la derivación matemática de estos modelos resulta en la generación de muchos parámetros dependan del tiempo, amplitud y potencial. Xu y Riley evaluaron procesos farádicos y no farádicos del sistema del ferricianuro y ferrocianuro revalidando que la magnitud de la corriente armónica decrementa cuando el orden armónico incrementa, pero en general los términos de altos armónicos pueden significar contribuciones para la corriente. Sobre el mismo ejemplo, para armónicos pares las corrientes se convierten a cero si la interface es descrita como un modelo de Stern a un punto de carga cero, incluso los armónicos son ceros por la simetría que está alrededor de este punto. Cuando los experimentos fueron adquiridos desde distintos puntos de la carga cero, estas fueron contribuciones uniformes y pares desde la capacitancia de doble capa. Otros hallazgos de este estudio demostraron que las contribuciones armónicas más altos pueden existir algunas veces, sin explicar la relevante dependencia del EIS lineal en alta amplitud (Xu y Riley, 2011;2013). Wong y McFarlane derivaron un modelo para reportar sistemas de reducción de ferroceno / ferrocenio y ferricianuro / ferrocianuro, considerando los primeros 4 armónicos y una ley de difusión finita para mecanismos de transporte. Estos encontraron que el radio existente entre la perturbación aplicada y la corriente a altos armónicos dependen de la primera variable, y la

respuesta del segundo armónico no muestra cambios de entrada debido a los efectos de la doble capacitancia y este diagrama fundamental de impedancia es influenciada en magnitud (pero no en la forma) por altos ordenes de funciones de respuesta (Wong y MacFarlane, 1995). A pesar de las contribuciones en este estudio a la derivación de altos armónicos para las expresiones de impedancia y corriente, todos estos se consideran solo como un numero finito de términos resultando en muchos casos desde la expansión de series, de donde la ausencia de esto concierne a la literatura el análisis de la impedancia eléctrica tradicional para la ecuación de Butler-Volmer incorporando el efecto de la amplitud del potencial de excitación, un efecto de esto es no es lineal. En efecto, el efecto de la amplitud se pierde cuando el método tradicional de linealización es usado para calcular la impedancia eléctrica de sistemas no lineales.

2. Hipótesis

El análisis por el método de balance de primeros armónicos provee información estructural sobre las ecuaciones no lineales de sistemas dinámicos. Tal información puede utilizarse para un entendimiento más claro y un diseño más apropiado de procesos químicos.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Analizar por el método de primeros armónicos las ecuaciones no lineales que modelan la respuesta viscoelástica en reómetros y respuesta oscilatoria en sistemas electroquímicos. En particular, se plantea analizar el modelo más sencillo que provee información de impedancia eléctrica de transferencia de carga, así como el modelo de un reómetro de platos paralelos operado oscilatoriamente. Tal información, en principio, podría usarse para obtener métodos de diseños para la operación dinámica de tales procesos, así como la obtención de modelos reducidos basados en aproximaciones empíricas.

3.2. Objetivos específicos

- Obtener semi-analíticamente la respuesta oscilatoria (impedancia eléctrica) de la transferencia de carga en una interface mediante el modelo de Butler-Volmer.
- Deducir semi-analíticamente las expresiones de los módulos elástico y viscoso relacionados con la operación de un reómetro clásico de plato-plato paralelos.
- A partir de los casos anteriores, obtener algunas guías para el diseño de procesos relacionados con tales sistemas.

4. Metas

- Mostrar la sensibilidad de la impedancia eléctrica del modelo de Butler-Volmer ante variaciones en los diferentes parámetros asociados.
- Explorar la aproximación empírica (circuitos equivalentes) de la respuesta de impedancia eléctrica del modelo de Butler-Volmer.
- Explorar los efectos de los diferentes parámetros de operación de un reómetro de platos paralelos desde una perspectiva práctica de laboratorio.
- Obtener información interesante (e.g., efecto del gap entre platos) que pueda ser de ayuda a los usuarios de reómetros plato paralelos en el laboratorio de ciencia de alimentos.

5. Metodología

La metodología se divide en dos secciones, la primera se enfoca en la aplicación del balance de primeros armónicos a la ecuación no lineal que represente la respuesta oscilatoria de la impedancia electroquímica, donde se explica cómo se obtiene la ecuación. La segunda se enfoca en la aplicación del balance de primeros armónicos en la ecuación no lineal que represente a un fluido viscoelástico sometido a pruebas oscilatorias, especificando como se obtiene la ecuación. Cabe mencionar que para el sistema reológico. Las pruebas reológicas para obtener los datos experimentales ya se realizaron en el laboratorio W-107 que está a cargo del Dr. Eduardo Jaime Vernon y colaboradores, para el sistema electroquímico se utilizarán datos de Vázquez-Arenas y Pritzker, 2010. Se esquematiza de modo general la metodología para el analisis de balance de primeros armónicos en la Figura 19. El procedimiento consiste en aproximar las no linealidades por medio de los primeros armónicos de la serie de Fourier y despues obtener el balance de primeros armonicos, así obtener un sistemas de ecuaciones y darle una solucion numerica.

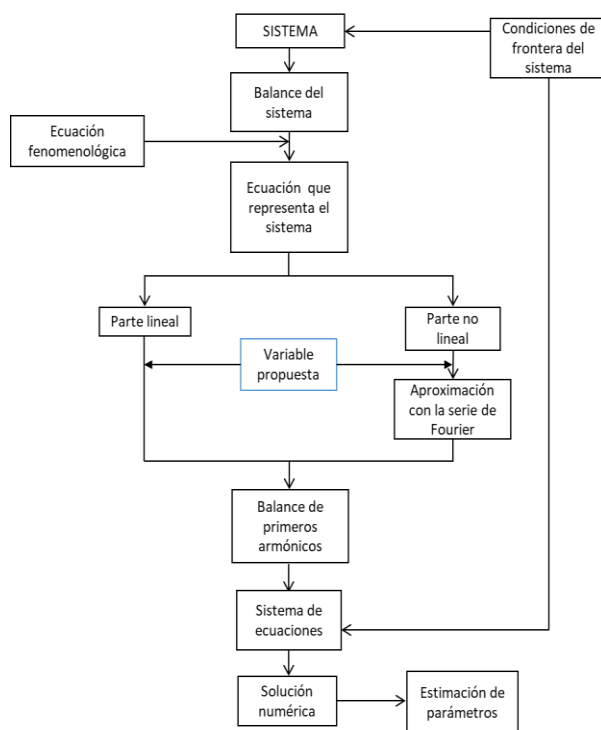


Figura 24 Metodología para aplicar balance de primeros armónicos.

5.1. Sistema electroquímico

El sistema que se propone estudiar es una reacción reversible de un electrodo, un claro ejemplo de sistemas electroquímicos de este tipo es la reducción del Ferricianuro a Ferrocianuro $\frac{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}$ (Coueret, 1992), La reducción del Ferricianuro (Fe(CN)_6^{3-}) para Ferrocianuro, es uno de los sistemas electroquímicos más estudiados. La reacción es un proceso de 1 electrón que involucra solamente una especie soluble sin la formación de nuevas fases (e.g., nucleación). Además, estas cinéticas son rápidas sobre diversas superficies (e.g., carbón vítreo, Au y Pt), haciendo el sistema adecuado como punto de referencia para evaluar la efectividad de la técnica electroquímica (Winkler, 1995; Torres et al., 1996) por lo tanto consideremos lo siguiente:



Donde A y B son estados oxidados y reducidos, respectivamente. Los símbolos k_+ y k_- representan las constantes de las velocidades de reacción hacia adelante y hacia atrás.

El balance del estado oxidado al sistema que se propone (Bird et al., 1987) es:

$$\frac{dC_{A,s}}{dt} = k_- C_{B,s} - k_+ C_{A,s} \quad (83)$$

Donde $C_{A,s}$ y $C_{B,s}$ son las concentraciones de los estados oxidados y reducidos en la superficie, respectivamente. Las constantes de velocidad k_+ y k_- dependen de la temperatura T y el potencial externa aplicada E. Para estudiar el espectro de impedancia se propone usar la ecuación de Butler-Volmer descrita anteriormente debido a su simplicidad y la determinación de sus parámetros cinéticos (Dreyer et al., 2016; Mann et al., 2006). Se combinan las ecuaciones (76), (77), y (83), dando la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_{A,s}}{dt} = k_-^0 \exp\left(\frac{\alpha_- n_e F}{RT} E\right) C_{B,s} - k_+^0 \exp\left(\frac{\alpha_+ n_e F}{RT} E\right) C_{A,s} \quad (84)$$

La corriente neta está dada por

$$i = -aF \frac{dC_{A,s}}{dt} \quad (85)$$

donde a es el área mojada del electrodo. El problema es encontrar la expresión para la impedancia eléctrica de un sistema modelado por la ecuación 84. Este problema es equivalente a encontrar una función de transferencia $Y(\omega j)$ (i.e., la admitancia) entre el potencial aplicado $E(t)(V)$ y la corriente $i(t)(A)$; esto es

$$E(t) \xrightarrow{Y(\omega j)} i(t) \quad (86)$$

Una vez que la función de admitancia $Y(\omega j)$ se obtenga, se calcula la función de impedancia como $Z(\omega j) = \frac{1}{Y(\omega j)}$. Para el potencial fijo, se expresa como $E = E_*$ en la ecuación 84 y es una ecuación

diferencial lineal con coeficientes constantes. Sin embargo, para un potencial no constante $E(t)$, tiene coeficientes que varía con el tiempo. En particular, para fines del cálculo de la función de la impedancia, el potencial es periódico, induciendo coeficientes periódicos de la ecuación diferencial.

5.1.1. Cálculo de la impedancia eléctrica por el balance de primeros armónicos

En esta sección, las expresiones para la respuesta periódica de la corriente neta inducida por la perturbación periódica del potencial aplicado se obtendrán por medio del método del balance del primer armónico. En un primer paso, la función de transferencia $E(t) \rightarrow C_{A,s}(t)$ se obtendrá, después la función de transferencia (86) se obtendrá calculando la función de transferencia $E(t) \rightarrow i(t)$.

Sea $C_{T,s}$ el recubrimiento de la superficie del electrodo. Suponiendo que la cobertura $C_{T,s}$, es invariante para todo $t \geq 0$. Esto implica que $C_{B,s}(t) = C_{T,0} - C_{A,s}(t)$, la cual podemos usarla en la ecuación 84 para obtener

$$\frac{dC_{A,s}}{dt} = k_-^0 \exp\left(\frac{\alpha_- n_e F}{RT}(E - E_{eq})\right) (C_{T,s} - C_{A,s}) - k_+^0 \exp\left(-\frac{\alpha_+ n_e F}{RT}(E - E_{eq})\right) C_{A,s} \quad (87)$$

Que dependen solamente en la concentración de la especie oxidada. En un recorrido experimental típico de impedancia eléctrica, el potencial aplicado se da como una función sinusoidal de la forma

$$E(t) = E_{dc} + A \sin(\omega t) \quad (88)$$

Para propósitos de simplificación, las ecuaciones (87) y (88) pueden ser escritos de la siguiente manera:

$$\frac{dC_{A,s}}{dt} = \beta_- \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) (C_{T,s} - C_{A,s}) - \beta_+ \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) C_{A,s} \quad (89)$$

donde

$$\begin{aligned} \beta_- &= k_-^0 \exp\left(\frac{\alpha_- n_e F}{RT}(E_{dc} - E_{eq})\right) \\ \beta_+ &= k_+^0 \exp\left(-\frac{\alpha_+ n_e F}{RT}(E_{dc} - E_{eq})\right) \end{aligned} \quad (90)$$

$$\gamma_- = \frac{\alpha_- n_e F}{RT} m,$$

$$\gamma_+ = \frac{\alpha_+ n_e F}{RT}$$

Se observa que en la ausencia de la perturbación sinusoidal (i.e., $A=0$) la ecuación (89) se convierte en

$$\frac{dC_{A,s}}{dt} = -(\beta_+ + \beta_-)C_{A,s} + \beta_- C_{T,s} \quad (91)$$

La ecuación (89) es una ecuación diferencial lineal con coeficientes periódicos. La respuesta de un sistema diferencial lineal con coeficientes constantes responde a una señal sinusoidal retardada de la misma frecuencia. Sin embargo, la señal de la excitación periódica en la ecuación (89) es distorsionada por el efecto de filtrado de la función exponencial, produciendo una respuesta de señal que contiene el componente fundamental armónico y además una extensa cantidad de componentes sub-armónicos. Como consecuencia, la respuesta estacionaria (i.e., no-transitoria) $C_{A,s}(t)$ puede ser propuesta como una serie de Fourier de la forma

$$C_{A,s}(t) = C_{A,dc} + \sum_{i=1}^{\infty} [D_{1,i} \sin(i\omega t) + D_{2,i} \cos(i\omega t)] \quad (92)$$

Donde los coeficientes $D_{1,i}$ y $D_{2,i}$ son fase de entrada y fase de salida de los coeficientes de Fourier. Emulando la respuesta de un sistema invariante estable, el análisis experimental de la impedancia eléctrica mide las señales de respuesta para extraer los componentes de los primeros armónicos y así obtener información sobre la transferencia de información entre las señales de excitación y respuesta de la señal. En términos de la ecuación (92), la señal de respuesta para el primer componente armónico está dado por

$$C_{A,s}(t) \approx C_{A,dc} + B_1 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t) \quad (93)$$

Por simplicidad en la notación se usaron los símbolos $B_1 \equiv D_{1,1}$ y $B_2 \equiv D_{2,1}$. La aproximación de la corriente neta se estima con la ecuación 85.

$$i(t) = \left(\frac{aF\omega B_2}{A} \right) \sin(\omega t) - \left(\frac{aF\omega B_1}{A} \right) \cos(\omega t) \quad (94)$$

Se observa que el primer término $F\omega B_2 \sin(\omega t)$ corresponde al componente resistivo, mientras que el segundo término $-F\omega B_1 \cos(\omega t)$ corresponde al componente capacitivo de la respuesta de la corriente neta. Por lo tanto, la admitancia está dado por

$$Y(\omega j) = \frac{F\omega B_2}{A} - \frac{F\omega B_1}{A} j \quad (95)$$

Recordamos que A es la amplitud de la excitación potencial. La impedancia respectiva está dado por

$$Z(\omega j) = \frac{1}{Y(\omega j)}, \text{ o su equivalente} \quad (96)$$

$$Z(\omega j) = \left(\frac{A}{F\omega} \right) \left(\frac{B_2}{B_1^2 + B_2^2} + \frac{B_1}{B_1^2 + B_2^2} j \right)$$

La expresión para la impedancia eléctrica del modelo de Butler-Volmer es completa cuando los coeficientes de Fourier B_1 y B_2 son calculados. Para finalizar, los parámetros de la aproximación de la solución de la ecuación 87 son calculados por medio del método de variación de parámetros.

La derivada del tiempo de la ecuación 93 está dado por

$$\frac{dC_{A,s}}{dt} = \omega B_1 \cos(\omega t) - \omega B_2 \sin(\omega t) \quad (97)$$

Mientras, las ecuaciones 89 y 96 juntas, nos llevan a la siguiente expresión:

$$\omega B_1 \cos(\omega t) - \omega B_2 \sin(\omega t) = \beta_- \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) (C_{T,s} - C_{A,dc} - B_1 \sin(\omega t) - B_2 \cos(\omega t)) - \beta_+ \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) (C_{A,dc} + B_1 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t)) \quad (98)$$

El método de variación de parámetros se ocupa para llevar a cabo un balance de primeros armónicos para la expresión anterior. Sin embargo, una vez introducida la funcionalidad exponencial del potencial de excitación ésta contiene varios términos que dependen no linealmente de las funciones armónicas (e.g., $\sin(\omega t) \exp(\gamma_- A \sin(\omega t))$ y $\cos(\omega t) \exp(\gamma_- A \sin(\omega t))$) esto es una limitante para poder ejecutar el método por lo tanto se usa la proyección de primeros armónicos para abordar términos no lineales. Si $f(t)$ es una función periódica con frecuencia ω , su aproximación en la base periódica del primer armónico $\{1, \sin(\omega t), \cos(\omega t)\}$ está dada en la ecuación (1). Apartamos cada término no lineal y calculamos el primer armónico la cual las denominamos de la siguiente manera.

$a_{-,0} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) dt$	$a_{+,0} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) dt$
$a_{-,1} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) \sin(\omega t) dt$	$a_{+,1} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) \sin(\omega t) dt$
$a_{-,2} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) \cos(\omega t) dt$	$a_{+,2} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) \cos(\omega t) dt$
$a_{-,3} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) \sin(\omega t)^2 dt$	$a_{+,3} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) \sin(\omega t)^2 dt$
$a_{-,4} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt$	$a_{+,4} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt$
$a_{-,5} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(\gamma_- A \sin(\omega t)) \cos(\omega t)^2 dt$	$a_{+,5} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \exp(-\gamma_+ A \sin(\omega t)) \cos(\omega t)^2 dt$

Tabla 2 Aproximación de cada término no lineal con la serie de Fourier

Después se hacen manipulaciones sencillas con algebra, y se aplica el balance de primer armónico dándonos el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\mathbf{M}\mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (99)$$

donde

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} C_{A,dc} \\ B_1 \\ B_2 \end{bmatrix} \quad (100)$$

Es el vector de parámetros no conocidos. La matriz tridimensional $\mathbf{M}$ está dado por

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \beta_- a_{-,0} + \beta_+ a_{+,0} & \beta_- a_{-,1} + \beta_+ a_{+,1} & 0 \\ \beta_- a_{-,1} + \beta_+ a_{+,1} & \beta_- a_{-,3} + \beta_+ a_{+,3} & -\omega \\ 0 & \omega & \beta_- a_{-,5} + \beta_+ a_{+,5} \end{bmatrix} \quad (101)$$

Y el vector de la parte derecha es

$$\mathbf{b} = C_{T,s} \beta_- \begin{bmatrix} a_{-,0} \\ a_{-,1} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (102)$$

La concentración de de $C_{A,dc}$ y el coeficiente de Fourier B_1 and B_2 se puede obtener resolviendo el sistema de 3x3 del sistema lineal (101), i.e., $\mathbf{x} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}$. Finalmente, la función de la impedancia puede ser calculada desde la ecuación (94), dándonos la siguiente expresión:

$$Z' = \frac{aF\omega B_2}{A} \quad (103)$$

$$Z'' = \frac{aF\omega B_1}{A}$$

5.1.2. Cinética fraccional

En la siguiente sección la simulación numérica indica que la impedancia de la ecuación de Butler-Volmer describe como un circuito de serie RC. Los elementos de fase constante (CPE) son comúnmente usados para describirlos, por circuitos eléctricos equivalentes, datos experimentales. Curiosamente, la CPE se interpretan como capacitores fraccionales, correspondiendo el comportamiento intermedio entre un resistor y capacitor clásico (Abouzari et al., 2009). Una cuestión interesante es si el comportamiento del CPE se obtiene de la impedancia de la ecuación de Butler-Volmer. Para finalizar, se reemplaza la derivada $dC_{A,s}/dt$ por la derivada fraccional $d^{1-\alpha_f} C_{A,s}/dt^{1-\alpha_f}$, donde α_f es un índice de fraccionalidad. Esta sustitución da lugar para el orden fraccional de la cinética de Butler-Volmer.

El cálculo de la impedancia eléctrica de la ecuación de Butler-Volmer fraccional puede ser llevado a cabo con los mismos pasos descritos anteriormente. La única diferencia es la derivada fraccional del $\sin(\omega t)$ y $\cos(\omega t)$. En efecto, sustituyendo en las ecuaciones (21) y (22):

$$\begin{aligned} \frac{d^{1-\alpha_f} \sin(\omega t)}{dt^{1-\alpha_f}} &= \omega^{1-\alpha_f} \sin\left(\omega t + \frac{(1-\alpha_f)\pi}{2}\right) \\ \frac{d^{1-\alpha_f} \cos(\omega t)}{dt^{1-\alpha_f}} &= \omega^{1-\alpha_f} \cos\left(\omega t + \frac{(1-\alpha_f)\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (104)$$

Después usando identidades trigonométricas, uno puede llegar a la siguiente matriz $\mathbf{M}_{\alpha_f}$:

$$M_{\alpha_f} = \begin{bmatrix} \beta_- a_{-,0} + \beta_+ a_{+,0} & \beta_- a_{-,1} + \beta_+ a_{+,1} & 0 \\ \beta_- a_{-,1} + \beta_+ a_{+,1} & \beta_- a_{-,3} + \beta_+ a_{+,3} + \omega^{1-\alpha_f} \cos\left(\frac{(1-\alpha_f)\pi}{2}\right) & -\omega^{1-\alpha_f} \sin\left(\frac{(1-\alpha_f)\pi}{2}\right) \\ 0 & \omega^{1-\alpha_f} \sin\left(\frac{(1-\alpha_f)\pi}{2}\right) & \beta_- a_{-,5} + \beta_+ a_{+,5} + \omega^{1-\alpha_f} \cos\left(\frac{(1-\alpha_f)\pi}{2}\right) \end{bmatrix} \quad (105)$$

El sistema lineal se resuelve con $\mathbf{M}_{\alpha_f} \mathbf{x} = \mathbf{b}$, donde $\mathbf{x}$ y $\mathbf{b}$ son las ecuaciones dadas por las ecuaciones (100) y (102), esto puede ser mostrado, por medio de simulaciones numéricas que este sistema conduce a un CPE como la función de impedancia eléctrica.

5.1.3. Efecto del transporte de masa

Dada la presencia de mecanismo de transporte de masa desde la solución del bulk de la superficie del electrodo, se tiene en general que $C_{A,s} \neq C_{A,b}$, donde $C_{A,b}$ indica la concentración del bulk. Esto significa que la transferencia de masa introduce una resistencia adicional para la impedancia de Butler-Volmer. En general la función de transferencia está dada de la siguiente forma:

$$E(t) \xrightarrow{BV} C_{A,s} \xrightarrow{MT} C_{A,b} \quad (106)$$

Donde MT es el soporte del transporte de masa. En este paso, la impedancia general da como la suma de la impedancia de Butler-Volmer y la impedancia del transporte de masa. En muchos casos, la ecuación diferencial parcial de la difusión fickiana es usada para describir el transporte de masa en la capa cerrada de la superficie del electrodo. Para motivos de ilustración, un simple modelo de conducción forzada para el transporte de masa seria de la siguiente manera:

$$\frac{dC_{A,b}}{dt} = \frac{K_{eq}C_{A,s} - C_{A,b}}{\tau_m} \quad (107)$$

Donde τ_m es un tiempo constante para equilibrar el transporte de masa entre la solución del bulk y la superficie del electrodo. Por otro lado K_{eq} es la constante de equilibrio entre el bulk y la concentración superficial. Esto denota que $C_{A,b} = K_{eq}C_{A,s}$ están en condiciones de equilibrio. La función de transferencia desde la concentración de la superficie para la concentración del seno del fluido está dado por

$$MT(s) = \frac{K_{eq}}{\tau_m s + 1} \quad (108)$$

Las correspondientes funciones de impedancia son

$$Z_{\text{Re,MT}}(\omega) = \frac{K_{\text{eq}}}{\tau_m^2 \omega^2 + 1} \quad (109)$$

$$Z_{\text{Im,MT}}(\omega) = -\frac{K_{\text{eq}} \tau_m \omega}{\tau_m^2 \omega^2 + 1}$$

Se nota que estas funciones describen un semicírculo del diagrama de Bode.

Para estimar los parámetros ($B_1, B_2, C_{A,dc}$) y calcular las impedancias respectivas, se usaron los datos de Vázquez-Arenas y Pritzker (2010) a pesar de que algunos parámetros fueron modificados para una mejor ilustración de la propuesta: $n_e = 1$, $F = 96485.5 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298.0 \text{ K}$, $k_+^0 = 1.35 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$, $k_-^0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, $\alpha_+ = 0.45$, $\alpha_- = 0.55$, $E_{\text{eq}} = 0.45 \text{ V}$, $C_{T,s} = 1.0 \text{ mol m}^{-2}$

5.2. Sistema reológico

5.2.1. Calculo de los módulos elásticos y viscosos por el balance de primeros armónicos

Para hacer el análisis por el método de balance de primeros armónicos para el sistema reológico se define el sistema que vamos a estudiar, que en este caso va a ser un reómetro con una geometría plato-plato, donde el plato superior es el que oscila de manera sinusoidal, como se muestra en la siguiente figura:

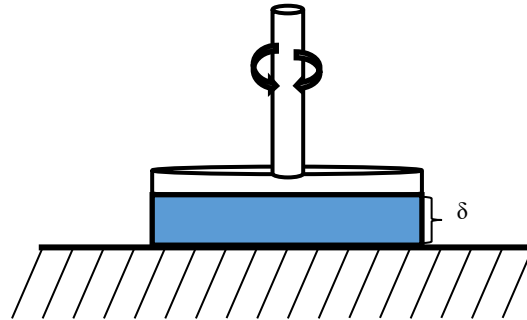


Figura 25 Reómetro plato-plato.

El balance de momentum se realiza por coordenadas cilíndricas (Bird et al 1987) en términos de esfuerzo al sistema:

$$\rho \frac{\partial v_\theta}{\partial t} = - \left[\frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} \right] \quad (110)$$

Donde la v_θ es la velocidad del fluido en la coordenada θ que está en función del tiempo (t) y de la distancia entre los platos (coordenada z), $\tau_{z\theta}$ es el esfuerzo de corte y ρ es la densidad.

Para que el análisis integre el comportamiento del fluido, se proponer utilizar la ecuación de Maxwell-Cattaneo acoplada a la ley de la potencia que es una adaptación de la ecuación (59) para este tipo de fluidos (Hernández-Martínez et al., 2011).

$$T_m \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial t} + \tau_{z\theta} = -k \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \quad (111)$$

donde T_m es la constante del tiempo de relajación para la viscoelásticidad, n es el índice de comportamiento y k es el índice de consistencia, ambos son parámetros del fluido.

$$\rho \left(T_m \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial t^2} + \frac{\partial v_\theta}{\partial t} \right) = k \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\left| \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) \right] \quad (112)$$

Condiciones a la frontera:

- La velocidad de la placa inferior es igual a cero porque no existe deslizamiento ni movimiento en esa posición.

$z = 0$ en toda posición radial r

$$v_\theta = 0 \quad (113)$$

- La velocidad en el plato superior es igual a la frecuencia por una amplitud siendo proporcional a una oscilación representada por la función coseno que está en función de la frecuencia y el tiempo.

$z = \delta$ en todo r

$$v_\theta = \omega A \cos(\omega t) \quad (114)$$

Normalizamos la ecuación 112 y agrupamos términos, definiendo lo siguiente: $\xi = \frac{z}{\delta}$, $Re_q = \frac{L\rho}{k}$.

$$Re_q \left(T_m \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial t^2} + \frac{\partial v_\theta}{\partial t} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right) \right] \quad (115)$$

Velocidad propuesta:

$$v_\theta \approx v_{\theta,dc}(\xi) + B(\xi) \sin(\omega t + \varphi(\xi)) \quad (116)$$

Si aplicamos la siguiente propiedad trigonométrica

$$\sin(\omega t + \varphi) = \sin(\omega t) \cos(\varphi) + \cos(\omega t) \sin(\varphi)$$

La ecuación (116) queda de la siguiente forma:

$$v_\theta \approx v_{\theta,dc}(\xi) + B(\xi) \sin(\omega t) \cos(\varphi(\xi)) + B(\xi) \cos(\omega t) \sin(\varphi(\xi)) \quad (117)$$

Definiendo a $B_1 = B(\xi) \cos(\varphi(\xi))$ y $B_2 = B(\xi) \sin(\varphi(\xi))$ obtenemos lo siguiente:

$$v_\theta \approx v_{\theta,dc}(\xi) + B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t) \quad (118)$$

Se deriva la parte lineal de la ecuación

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t} = \omega [B_1(\xi) \cos(\omega t) - B_2(\xi) \sin(\omega t)] \quad (119)$$

$$\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial t^2} = -\omega^2 [B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t)] \quad (120)$$

Ahora se sustituye en la ecuación (120) la velocidad propuesta (115) aplicando

$$R_{eq} \left(-T_m \omega^2 (B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t)) + ((\omega B_1(\xi) \cos(\omega t) - B_2(\xi) \sin(\omega t))) \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right) \right] \quad (121)$$

A la parte no lineal que es $\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right) \right]$ se va a aproximar con la serie de Fourier, con los primeros tres términos con la velocidad propuesta.

$$v_\theta \approx v_{\theta,dc}(\xi) + B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t)$$

$$\text{Denominamos } \phi(\xi, v) = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right) \right]$$

Entonces podemos reescribir la ecuación (121) como

$$R_{eq} \omega \left(-T_m \omega (B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t)) + (B_1(\xi) \cos(\omega t) - B_2(\xi) \sin(\omega t)) \right) = \phi(v_{\theta,dc}(\xi) + B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t)) \quad (122)$$

Entonces la aproximación de primer orden de Fourier queda

$$\phi(\xi, v) = \phi(v_{\theta,dc}(\xi) + B_1(\xi) \sin(\omega t) + B_2(\xi) \cos(\omega t)) \approx \frac{a_0(\xi)}{2} + a_n(\xi) \cos(\omega t) + b_n(\xi) \sin(\omega t) \quad (123)$$

Por conveniencia definimos a ωt como ζ , los coeficientes de los primeros términos de Fourier se calculan de la siguiente manera:

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi(\xi, v) d\zeta \quad (124)$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi(\xi, v) \sin(\zeta) d\zeta \quad (125)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi(\xi, v) \cos(\zeta) d\zeta \quad (126)$$

Las integrales se resolverán de forma numérica con la regla de Simpson (Hernández-Martínez et al., 2013).

$$R_{eq} \omega \left(-T_m \omega (B_1 \sin(\zeta) + B_2 \cos(\zeta)) + (B_1 \cos(\zeta) - B_2 \sin(\zeta)) \right) = \frac{a_0(\xi)}{2} + a_n(\xi) \cos(\zeta) + b_n(\xi) \sin(\zeta) \quad (127)$$

$$\text{Agrupando en función del } \sin(\zeta), \cos(\zeta) \text{ y la unidad obtenemos: } 0 = \sin(\zeta) [b_n(\xi) - R_{eq} T_m B_1 - R_{eq} \omega B_2] + \cos(\zeta) [a_n(\xi) + R_{eq} \omega B_1 - R_{eq} \omega^2 T_m B_2] + \frac{a_0(\xi)}{2} \quad (128)$$

El balance de primeros armónicos indica que los términos $\{1, \sin(\omega t), \cos(\omega t)\}$ son independientes, aprovechando la propiedad de la ortogonalidad, por lo tanto a cada término se iguala a cero.

$$0 = b_n(\xi) - R_{eq} \omega^2 T_m B_1 - R_{eq} \omega B_2 \quad (129)$$

$$0 = a_n(\xi) + R_{eq} \omega B_1 - R_{eq} \omega^2 T_m B_2 \quad (130)$$

$$0 = \frac{a_0(\xi)}{2} \quad (131)$$

Se sustituye la velocidad propuesta en las condiciones a la frontera $\xi = \frac{0}{\delta} = 0$ entonces en $v_\theta(\xi = 0) = 0$ sustituyendo en la velocidad propuesta da:

$$v_{\theta,dc}(\xi = 0) + B_1(\xi = 0)\sin(\omega t) + B_2(\xi = 0)\cos(\omega t) = 0$$

Realizamos por separación de variables en términos de $\{1, \sin(\omega t), \cos(\omega t)\}$

$$v_{\theta,dc}(\xi = 0) = 0 \quad (132)$$

$$B_1(\xi = 0) = 0 \quad (133)$$

$$B_2(\xi = 0) = 0 \quad (134)$$

Se sustituye la velocidad propuesta en la otra condición a la frontera $\xi = \frac{\delta}{\delta} = 1$ entonces en $v_\theta(\xi = 1) = \omega A \cos(\omega t)$ sustituyendo en la velocidad propuesta da:

$$v_{\theta,dc}(\xi = 1) + B_1(\xi = 1)\sin(\omega t) + B_2(\xi = 1)\cos(\omega t) = \omega A \cos(\omega t)$$

Realizamos por separación de variables en términos de $\{1, \sin(\omega t), \cos(\omega t)\}$

$$v_{\theta,dc}(\xi = 1) = 0 \quad (135)$$

$$B_1(\xi = 1) = 0 \quad (136)$$

$$B_2(\xi = 1) = \omega A \quad (137)$$

Observamos que el término dc-bias tanto en las condiciones a la frontera y las ecuaciones que la involucran son cero, por lo tanto podemos reescribir la velocidad propuesta como:

$$v_\theta \approx B_1(\xi)\sin(\omega t) + B_2(\xi)\cos(\omega t) \quad (138)$$

La intención es analizar el comportamiento del fluido en la a superficie superior del disco oscilatorio, por lo tanto de la ecuación fenomenológica que es la siguiente:

$$T_m \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial t} + \tau_{z\theta} = -k \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \quad (139)$$

Para analizar el comportamiento cuando el esfuerzo de corte es δ , ya de forma normalizada queda de la siguiente manera:

$$T_m \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial t} \Big|_{z=1} + \tau_{z\theta} \Big|_{z=1} = -\frac{k}{\delta^n} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \quad (140)$$

Para darle solución proponemos una solución al esfuerzo de corte de la misma forma que la velocidad propuesta, ecuación (138)

$$\tau_{z\theta} = \tau_{z\theta,dc} + C_1 \sin(\omega t) + C_2 \cos(\omega t) \quad (141)$$

Se sustituye la ecuación (140) dentro de la ecuación fenomenológica (139)

$$T_m \omega [C_1 \cos(\omega t) - C_2 \sin(\omega t)] + [\tau_{z\theta,dc} + C_1 \sin(\omega t) + C_2 \cos(\omega t)] = -\frac{k}{\delta^n} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \quad (142)$$

Se sustituye la velocidad propuesta en la parte que no afecta la parte no lineal para involucrar el sistema propuesto.

$$T_m \omega [C_1 \cos(\omega t) - C_2 \sin(\omega t)] + [\tau_{z\theta,dc} + C_1 \sin(\omega t) + C_2 \cos(\omega t)] = -\frac{k}{\delta^n} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[\frac{\partial B_1}{\partial \xi} \sin(\omega t) + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \cos(\omega t) \right] \quad (143)$$

Se realiza el método de separación de variables obteniendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0 = C_1 - T_m \omega C_2 + \frac{k}{\delta^n} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial B_1}{\partial \xi} \quad (144)$$

$$0 = T_m \omega C_1 + C_2 + \frac{k}{\delta^n} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \quad (145)$$

Se despejan las constantes que son de nuestro interés para poder analizar el esfuerzo en el sistema propuesto:

$$C_1 = \frac{k}{\delta^n (T_m^2 \omega^2 + 1)} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[T_m \omega \frac{\partial B_1}{\partial \xi} - (T_m^2 \omega^2 + 1) \frac{\partial B_1}{\partial \xi} + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \right] \quad (146)$$

$$C_2 = \frac{k}{\delta^n (T_m^2 \omega^2 + 1)} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[T_m \omega \frac{\partial B_1}{\partial \xi} + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \right] \quad (147)$$

Sustituyendo las constantes en la ecuación propuesta

$$\tau_{z\theta} = \left[\frac{k}{\delta^n (T_m^2 \omega^2 + 1)} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[T_m \omega \frac{\partial B_1}{\partial \xi} - (T_m^2 \omega^2 + 1) \frac{\partial B_1}{\partial \xi} + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \right] \right] \sin(\omega t) + \frac{k}{\delta^n (T_m^2 \omega^2 + 1)} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[T_m \omega \frac{\partial B_1}{\partial \xi} + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \right] \cos(\omega t) \quad (148)$$

De la ecuación constitutiva (46) haciendo una comparación podemos obtener el módulo elástico y viscoso:

$$G' = \frac{k}{\gamma_0 \delta^n (T_m^2 \omega^2 + 1)} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[T_m \omega \frac{\partial B_1}{\partial \xi} - (T_m^2 \omega^2 + 1) \frac{\partial B_1}{\partial \xi} + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \right] \quad (149)$$

$$G'' = \frac{k}{\gamma_0 \delta^n (T_m^2 \omega^2 + 1)} \left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \left[T_m \omega \frac{\partial B_1}{\partial \xi} + \frac{\partial B_2}{\partial \xi} \right] \quad (150)$$

Los resultados experimentales se presentan como módulos G' y G'' , por lo tanto se estimaran los parámetros $(B_1, B_2,)$ para hacer el análisis.

Se resuelve el sistema de ecuaciones propuestas que son la (129), (130), (131). Despejando la B_1 y B_2 , recordando que el término dc,bias tanto en las condiciones a la frontera y las ecuaciones que la involucran son cero, por lo tanto queda de la siguiente manera:

$$B_1 = b_n(\xi) \left(\frac{1}{R\omega^2 T_m} - \frac{1}{R\omega T_m (1 - \omega^2 T_m^2)} \right) - \frac{a_n(\xi)}{R\omega (1 - \omega^2 T_m^2)} \quad (A1)$$

$$B_2 = \left(a_n(\xi) + \frac{b_n(\xi)}{\omega T_m} \right) \frac{T_m}{R(1 - \omega T_m)} \quad (A2)$$

Para poder hacer la estimación por primeros armónicos necesitamos darle una solución a la siguiente ecuación, $\phi(\xi, v) = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left| \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial \xi} \right) \right]$ la cual de forma analítica es difícil de resolver, por lo tanto se discretiza para poder manipularlo de forma numérica, y se realiza por el método de diferencias finitas como se observa en el anexo 1, quedando de la siguiente manera

$$\phi(v_{\theta,i}, \xi_i) = \frac{1}{\xi_i^{n+1}} \left[(v_{\theta,i+1} - v_{\theta,i})^{n-1} (v_{\theta,i+1} - v_i) - (v_{\theta,i} - v_{\theta,i-1})^{n-1} (v_{\theta,i} - v_{\theta,i-1}) \right] \quad (A3)$$

Esta herramienta es la que vamos a utilizar para poder calcular los coeficientes de Fourier.

El cálculo de las estimaciones del primer armónico involucra la solución de las condiciones a la frontera dadas. Por lo tanto para una simulación numérica directa, se discretizó el dominio $[0,1]$ con una malla regular $\xi_{i,j} = j\Delta\xi, j = 1, \dots, N$. El uso de la aproximación por el método de diferencias finitas son resueltos por el método de Newton-Rhapson con una subrutina del paquete de Matlab.

6. Resultados y discusión

En este capítulo, se usarán cálculos numéricos para ilustrar el comportamiento oscilatorio de dos casos interesantes que se encuentran más regularmente en la práctica de ingeniería química y ciencias de alimentos. La ecuación de Butler-Volmer describe el comportamiento de la corriente en una interface donde se lleva a cabo una reacción electroquímica redox. Por otro lado, se usará un modelo simple, pero estricto, de la dinámica de un fluido contenido entre dos platos paralelos. Tal modelo servirá para ilustrar el comportamiento viscoelástico de fluidos frente a una perturbación oscilatoria externa.

6.1. Ecuación de Butler-Volmer

La ecuación de Butler-Volmer describe la transferencia de carga en una superficie, sin tomar en cuenta la transferencia de masa del fluido a la interface. En esta forma, la ecuación de Butler-Volmer provee información sobre los mecanismos dinámicos de reacciones redox usados en electroquímica. Es una práctica común usar respuestas oscilatorias estacionarias para caracterizar los mecanismos involucrados en el fenómeno de transferencia de carga. En lo que sigue, se describirán resultados relacionados con cálculos numéricos de la respuesta oscilatoria de la ecuación de Butler-Volmer. Lo que enseguida se describe, se publicó en la referencia siguiente: Alvarez-Ramirez, J., Vazquez-Arenas, J., González, M., & Carrera-Tarela, Y. (2018). Non-Linear First-Harmonic Balance to Compute the Electrochemical Impedance of Butler-Volmer Equation. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(9), H517.

Como primer parte, se realizó un barrido de frecuencia para la impedancia de Butler-Volmer para $E_{dc} = 0$, este valor de potencial fue seleccionado acorde a la voltamperometría experimental reportada en la bibliografía. Además, se variaron los valores de la amplitud, y los resultados se presentan en la Figura 26.

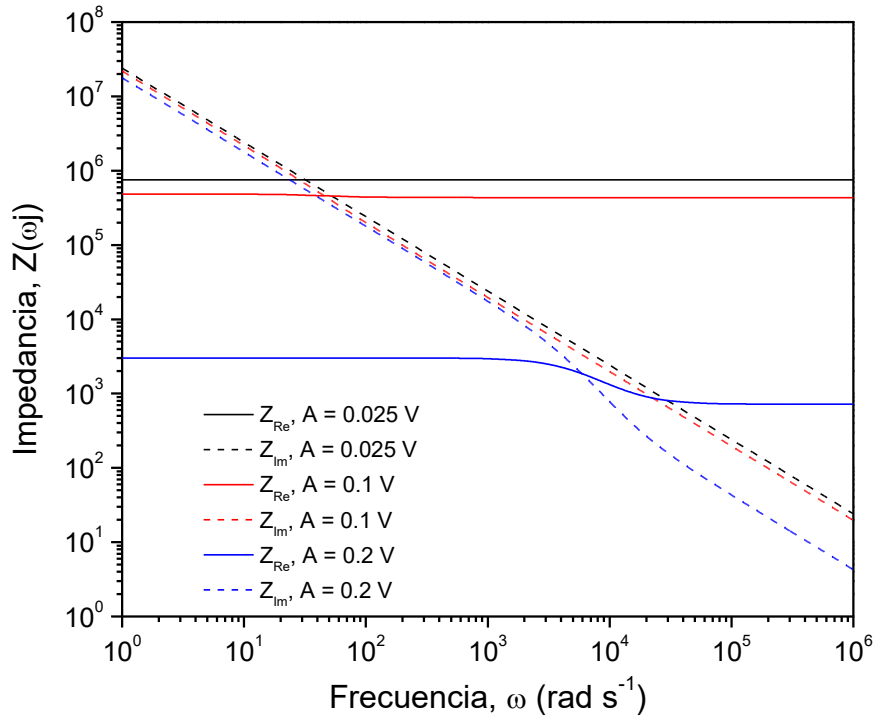


Figura 26 Barrido de frecuencia de la impedancia electroquímica a diferentes amplitudes con un Edc de 0.

Se puede observar que la impedancia real es constante y la impedancia imaginaria decrece constantemente para una pequeña amplitud ($A = 0.025\text{V}$). Este efecto aparece cuando la impedancia imaginaria tiende a frecuencias inversas, sugiriendo que la impedancia imaginaria tiene el comportamiento de un capacitor clásico. Ambos componentes pueden ser descritos como un circuito resistencia-capacitancia en serie con resistencia de tipo Butler-Volmer y capacitancia del mismo tipo. Estos parámetros son funciones complejas de los parámetros cinéticos de Butler-Volmer, aunque parece que la resistencia puede ser relacionada a la reacción electroquímica, mientras que la capacitancia puede ser relacionada al tiempo de variación de la especie oxidada por la acumulación del término dC_A/dt . Se puede observar que la equivalencia con el circuito RC para amplitudes pequeñas fue realizada en estudios previos. Laviron mostró que en ausencia del efecto de transferencia de masa, la resistencia correspondiente es determinada por la cinética de transferencia de carga, mientras que la capacitancia equivalente explica la capacidad de la superficie redox para la carga completa. El caso para amplitudes altas ($A = 0.2\text{ V}$) es más sutil desde que la impedancia real ya no es constante y el comportamiento de la impedancia imaginaria parte del comportamiento de la impedancia imaginaria a frecuencias inversas. Este comportamiento puede ser atribuido al comportamiento no lineal contenida en la cinética de Butler-Volmer

$\exp\left(-\frac{\alpha_+ n F}{RT}(E - E_{eq})\right) C_{A,S}$. Se observa que la impedancia electroquímica disminuye cuando la amplitud del potencial incrementa, el efecto de este comportamiento fue observado por Hirschorn et al. (2008), por medio de diferentes simulaciones numéricas de la ecuación de Butler-Volmer.

También se realizó otro barrido de frecuencia, variando el parámetro E_{dc} con una amplitud constante, y los resultados se presentan en la Figura 27.

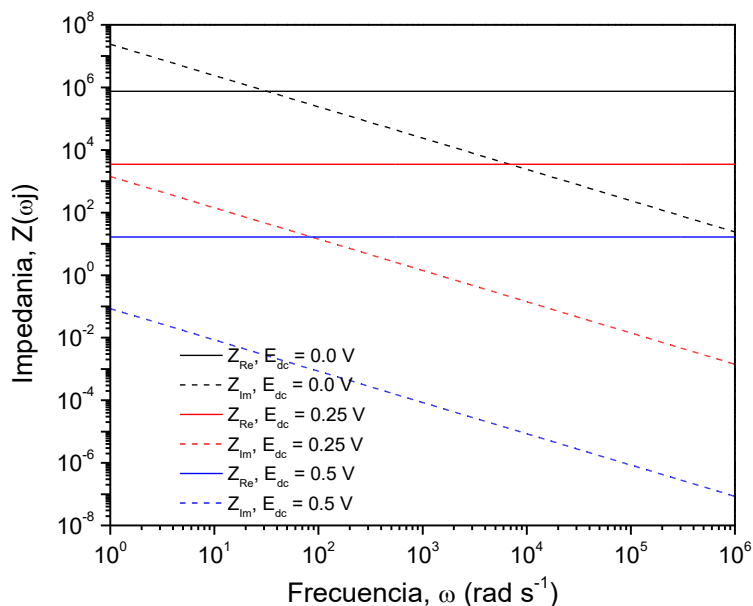


Figura 27 Barrido de frecuencia de la impedancia electroquímica a diferentes valores del parámetro E_{dc} con una amplitud de 0.025 V

Se observa el comportamiento del efecto del potencial dc bias en el comportamiento de la impedancia de Butler-Volmer para una amplitud de $A = 0.025$ V. Al parecer, el valor del dc-bias no afecta el comportamiento de la impedancia. En efecto, para los tres casos de impedancia, la impedancia real es constante y la impedancia imaginaria muestra el comportamiento de un capacitor clásico. En otra instancia, la impedancia de Butler-Volmer disminuye en cuanto el dc bias incrementa. Este es un resultado esperado ya que la resistencia a la reacción electroquímica disminuye a medida que el potencial se aproxima al potencial de circuito abierto. De la misma manera se realizó el barrido de frecuencia pero esta vez variando el coeficiente de transferencia de carga manteniendo la amplitud constante de 0.025 V y el valor de E_{dc} igual que el valor de E_{eq} como se muestra en la siguiente gráfica.

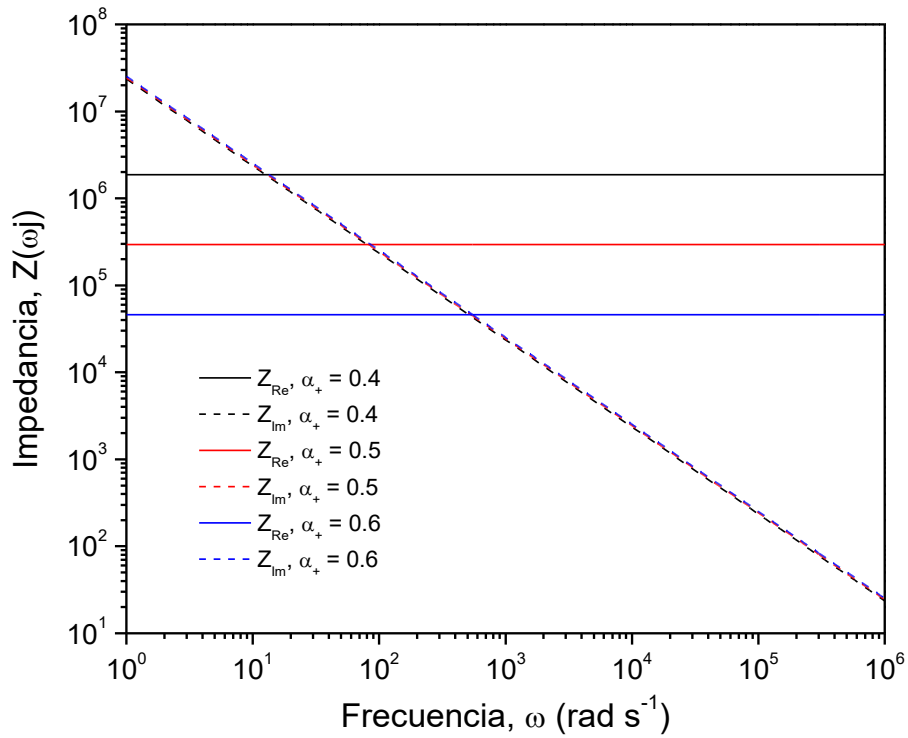


Figura 28 Barrido de frecuencia de la impedancia electroquímica a diferentes coeficientes de carga con un $E_{dc} = E_{eq}$ y la amplitud constante de 0.025 V.

En la Figura 28 se observa el efecto del coeficiente de transferencia de carga α_+ . Se nota que el valor del coeficiente de carga no afecta el módulo de la impedancia imaginaria, mientras que el módulo de la impedancia real decrementa cuando el coeficiente de la misma manera incrementa. Además que α_+ afecta solamente el término cinético, la capacitancia asociada para el término de acumulación dC_A/dt no presentaron cambios. Se realizó un barrido de frecuencia contra la impedancia real e imaginaria para tres diferentes valores de exponente fraccional (α_f), que se muestra a continuación

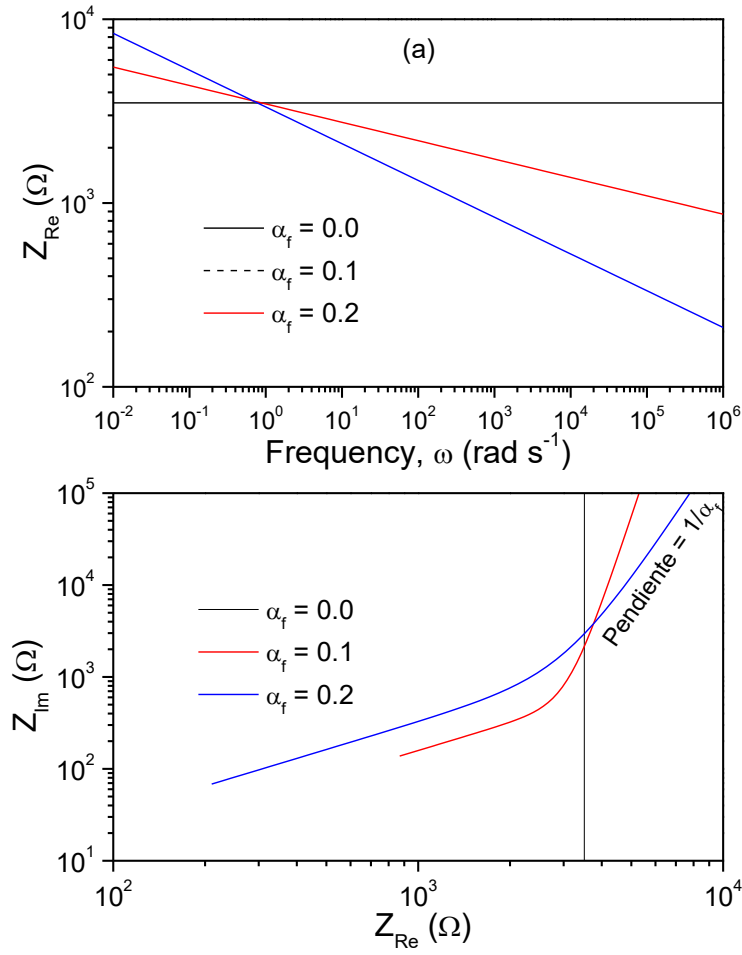


Figura 29 Barrido de frecuencia contra la impedancia real e imaginaria para tres diferentes valores de exponente fraccional (α_f)

Se observa que para $\alpha_f = 0.0$, la impedancia tiene una pendiente de cero, esto significa que la ecuación de Butler-Volmer contiene una resistencia constante. Tal resistencia es dependiente de la frecuencia para valores de α_f mayores a cero, mostrando un comportamiento de ley de potencia de la forma $Z \propto \omega^{-\alpha_f}$. La Figura 29.b muestra el diagrama de Nyquist correspondiente. De la misma manera, se obtiene una línea vertical para un α_f de 0.0, esto corresponde a un circuito equivalente RC en serie. El caso fraccional se desvía de este patrón, mostrando un comportamiento con un cruce que separa dos patrones de ley de potencia. En la región de alta frecuencia, la pendiente de la función de ley de potencia es (α_f^{-1}) . Curiosamente, patrones como este han sido reportados ampliamente, y han sido descritos por CPE (i.e., capacitores fraccionales), (Ando et al., 2014).

Se realizo el diagrama de Nyquist para tres valores diferentes de la constante de equilibrio K_{eq} , para $E_{dc} = 0.5$ V, $A = 0.025$ V, $\alpha_f = 0.6$ y $\tau_m = 5.0$ s, las cual se muestra a continuación. El patrón de diagrama de Nyquist está compuesto por una línea oblicua con pendiente α_f^{-1} (inducida por el derivado de orden fraccional) en la región de baja frecuencia, y un semicírculo en la región de alta frecuencia (inducida por el retraso del transporte de masas). Este patrón se encuentra comúnmente en la literatura para una diversidad de sistemas físicos, como películas conductoras de almidón/Li/glicerol (Vernon-Carter et al., 2017), biosensores (Martin et al., 2017), sistemas de baterías (Yokoshima et al., 2015), entre otros. Comúnmente, los circuitos equivalentes de tipo Randles se usan para describir el patrón de impedancia que se muestra en la Figura 30 (Yuan et al., 2010).

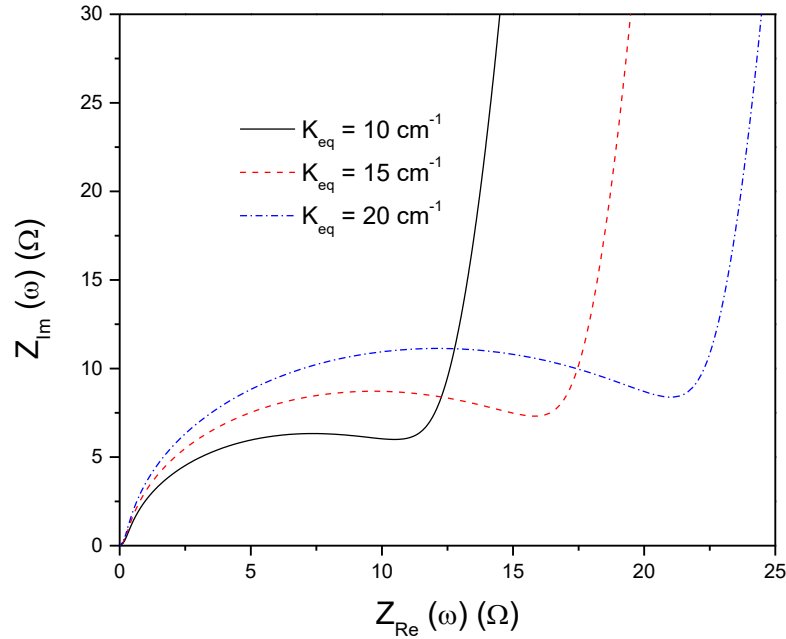


Figura 30 Diagrama de Nyquist para tres valores diferentes de la constante de equilibrio K_{eq} , para $E_{dc} = 0.5$ V, $A = 0.025$ V, $\alpha_f = 0.6$ y $\tau_m = 5.0$ s.

6.1.1. Conclusiones

Aunque la ecuación de Butler-Volmer es un modelo sencillo de transferencia de carga en una interface, el modelo retiene las características principales observadas en la práctica. Por ejemplo, los valores del voltaje de carga E_{dc} y de equilibrio E_{eq} determinan de manera importante la respuesta oscilatoria. Un resultado interesante es que la transferencia de carga es suficientemente rápida que

el fenómeno oscilatorio es dominado por efectos capacitivos en la superficie de intercambio. Los resultados anteriores deben tomarse con cierta cautela ya que la transferencia de masa del fluido a la interface juega un papel importante en la respuesta oscilatoria. El acoplamiento de la ecuación Butler-Volmer y la ecuación de Fick provee un escenario más realista, el cual debe ser analizado en trabajo a futuro.

6.2. Viscoelasticidad en un reómetro de discos paralelos

El reómetro de discos paralelos es muy usado en la caracterización viscoelástica de materiales. Es simple de usar, y los resultados pueden ser interpretados claramente (Carvalho et al., 1994). En esta forma, el entendimiento del funcionamiento interior de tal reómetro puede ser de ayuda a practicantes en el laboratorio.

Para el caso de comportamiento viscoelástico, se consideró un reómetro con discos paralelos. Para tal fin, los siguientes parámetros base se usaron: $n = 0.75$, $K = 0.025$, $\rho = 1.0$, $T_m = 0.05$ s y $\delta = 0.1$ cm (gap). La perturbación oscilatoria en la frontera fue realizada con la amplitud nominal $A = 1.0$ mm. Todas las simulaciones numéricas se realizaron con el método de diferencias finitas centradas para asegurar estabilidad. El incremento del tiempo fue seleccionado como 0.00001 s, el cual es suficientemente pequeño para recuperar las dinámicas.

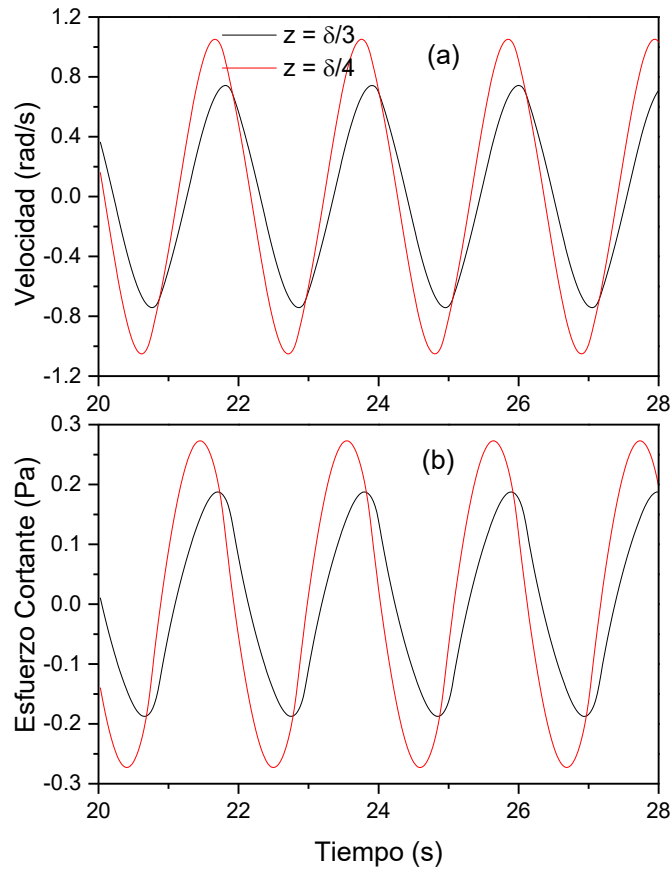


Figura 31 Caso ilustrativo de la respuesta oscilatoria en un reómetro de platos paralelos en dos posiciones axiales diferentes. (a) respuesta de la velocidad, (b) respuesta del esfuerzo cortante.

6.2.1. Perfil de velocidades

En esta parte, se describen someramente los perfiles de velocidad angular entre los platos del reómetro. Las velocidades en cualquier posición son oscilatorias y compuestas por una parte armónica y otras partes sub-armónicas. La Figura 31 ilustra la respuesta oscilatoria de la velocidad y el esfuerzo cortante en dos posiciones axiales diferentes. Podemos observar que la oscilación no es un armónico puro, sino que esta deformado como consecuencia de la presencia de subarmónicos. Esta grafica ilustra claramente la necesidad de usar análisis de Fourier para obtener la proyección a primeros armónicos, y en esta forma obtener la respuesta de módulos elástico y viscoso que provee el reómetro. La deformación armónica se ilustra más claramente en la Figura 32 donde se presente el retrato fase correspondiente a las respuestas oscilatorias en la Figura 31. Se puede observar la desviación de una elipse pura para el caso de la oscilación con menos amplitud.

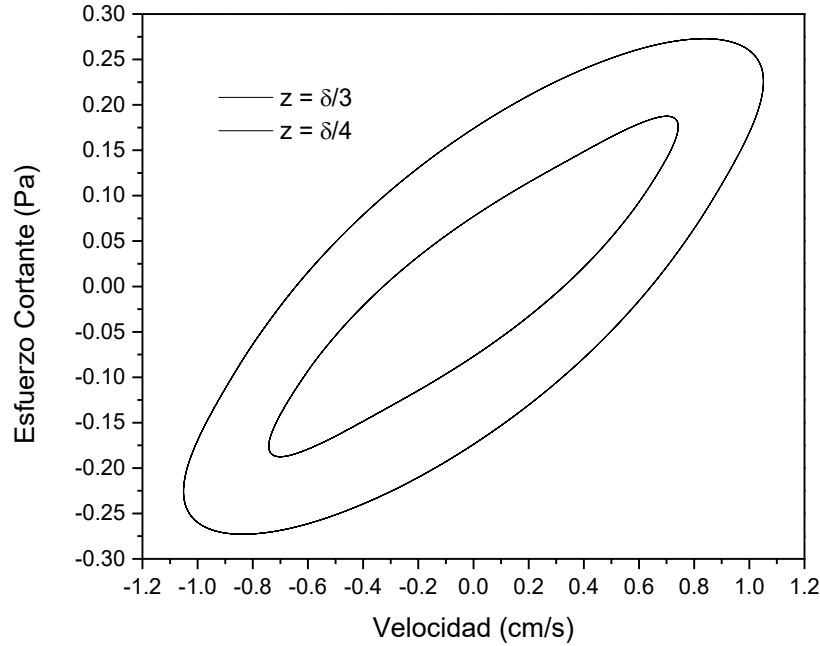


Figura 32 Retrato fase correspondiente a la respuesta oscilatoria presentada en la Figura 31.

Ahora, la evolución del perfil de velocidades para diferentes condiciones y parámetros del reómetro y la sustancia será ilustrada mediante graficas de contornos. La Figura 33 muestra la evolución del perfil de velocidades para las condiciones nominales de simulación. La barra dispuesta en el lado derecho representa la escala de velocidades en rad/s. La posición cero corresponde al disco oscilatorio, mientras que la posición más alejada corresponde al disco fijo. Se puede observar que para este caso la respuesta es muy regular en términos de contenidos de armónicos, Es decir, no se observan deformaciones importantes, de tal forma que la respuesta de velocidad refleja casi completamente el contenido armónico de la prueba viscoelástica en el reómetro de platos paralelos. En tal situación, la respuesta oscilatoria es similar en cada una de las posiciones axiales, y en particular en el plato oscilatorio donde el esfuerzo cortante asociado a los módulos G' y G'' es medido. Este caso en principio daría una respuesta estable en las mediciones del reómetro, sin oscilaciones erráticas o desviaciones respecto a comportamientos esperados.

Un caso más interesante se presenta cuando la frecuencia de la oscilación es aumentada a 5 rad/s. La evolución espacio-temporal del perfil de velocidades se ilustra en Figura 34. Básicamente, la respuesta es también oscilatoria con una componente armonía fuerte. Sin embargo, un sesgo a la derecha puede observarse, el cual aparece como una consecuencia del sistema a responder a una perturbación más rápida. En esta forma, esto sugiere que la respuesta oscilatoria contiene más

componentes subarmónicos para frecuencia de perturbación altas. Tal desviación de una respuesta armonía pura es consecuencia de desbalances entre la respuesta del sistema reológico, cuantificada en términos del tiempo de relajación, y la perturbación externa.

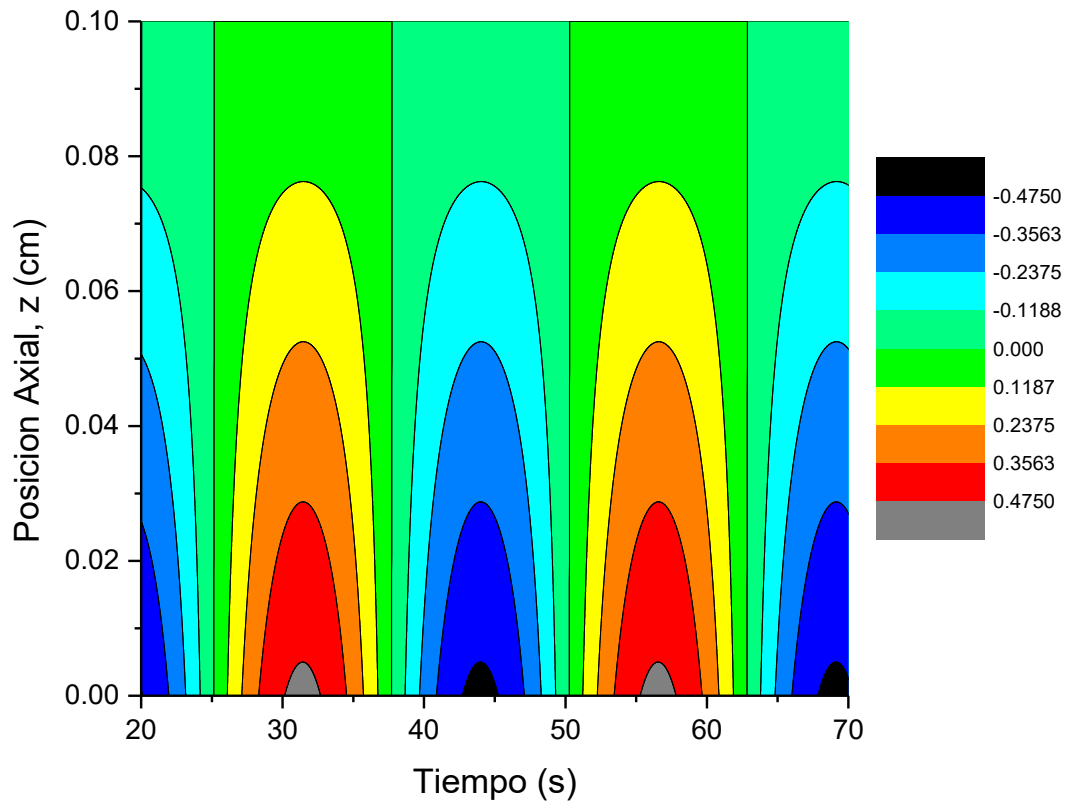


Figura 33 Evolución del perfil de velocidad angular para las condiciones nominales del reómetro.

Resultados similares fueron obtenidos para el caso de frecuencia de 3 rad/s y amplitud de 0.5 radianes, como se ilustra en la Figura 35. Como en el caso anterior, la respuesta oscilatoria presenta desviaciones con respecto a una respuesta armónica pura. Al parecer, el efecto de distorsión se acentúa para frecuencias altas donde el desbalance entre la velocidad de respuesta del sistema y la velocidad de perturbación es más grande. Finalmente, La Figura 36 muestra que el gap del reómetro tiene un efecto importante en la distorsión armónica de la respuesta del sistema. En tal caso, se usó un gap grande de 0.3 cm (lo estándar en la práctica es de 0.1-0.15 mm). Se puede observar que la distorsión armónica es severa comparada con los casos anteriores. Este resultado muestra que el gap se debe usar lo suficientemente pequeño para evitar distorsiones armónicas de la respuesta oscilatoria de la velocidad y el esfuerzo cortante.

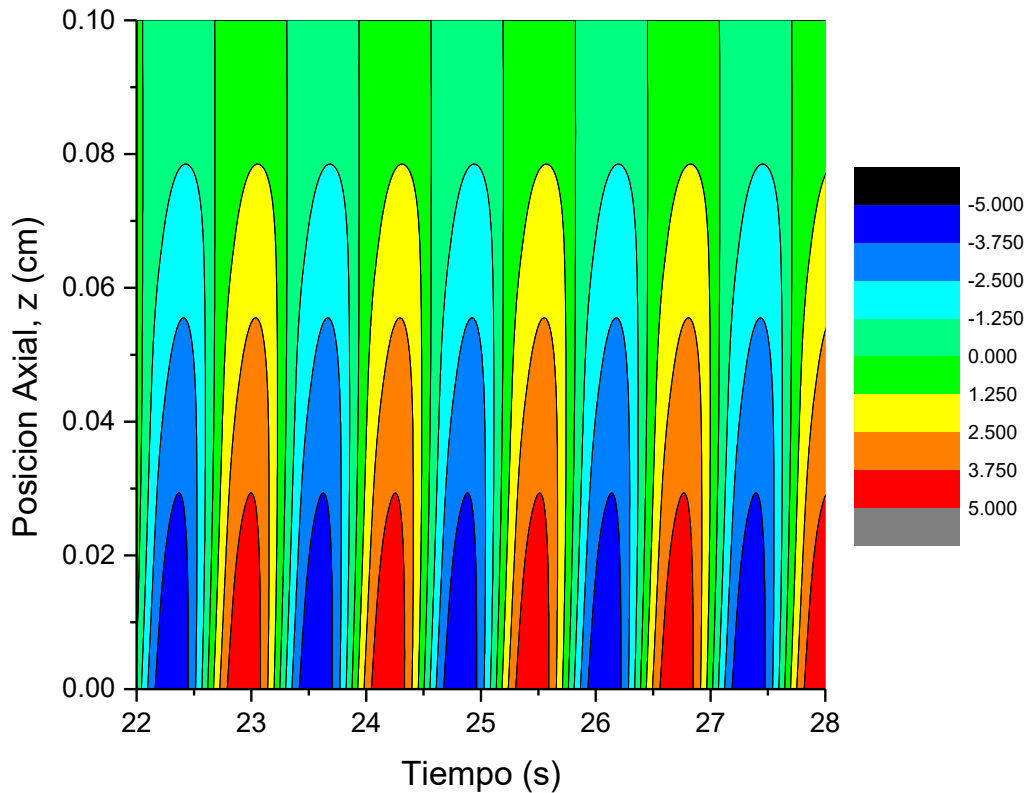


Figura 34 Evolución del perfil de velocidad angular para los parámetros nominales, excepto para la frecuencia de perturbación. En este caso, la frecuencia del disco oscilatorio se fijó a 5 rad/s.

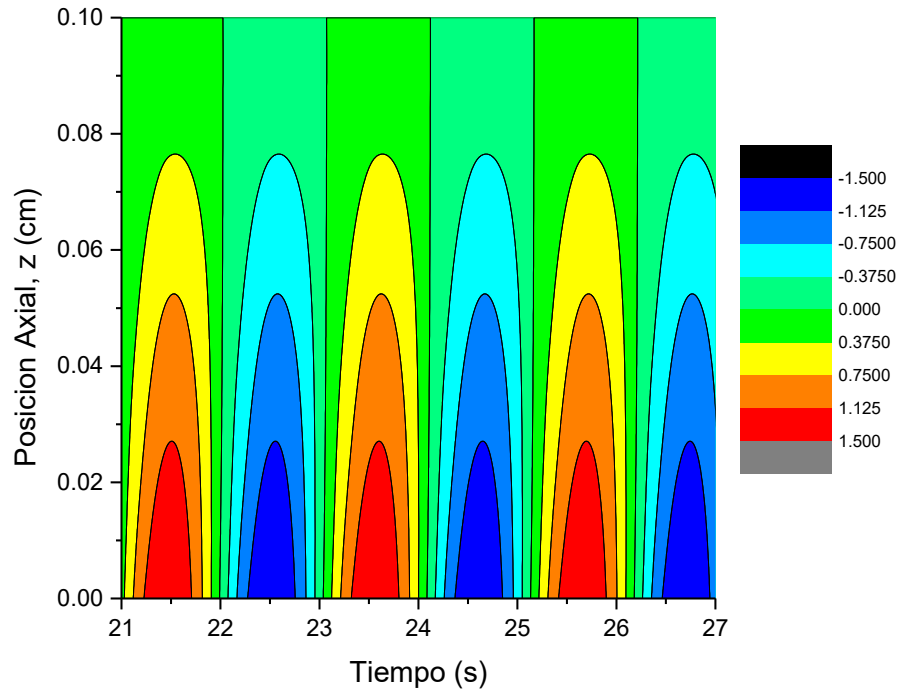


Figura 35 Evolución del perfil de velocidad angular para los parámetros nominales, excepto para la frecuencia de perturbación. En este caso, la frecuencia del disco oscilatorio se fijó a 3 rad/s y la amplitud a 0.5.

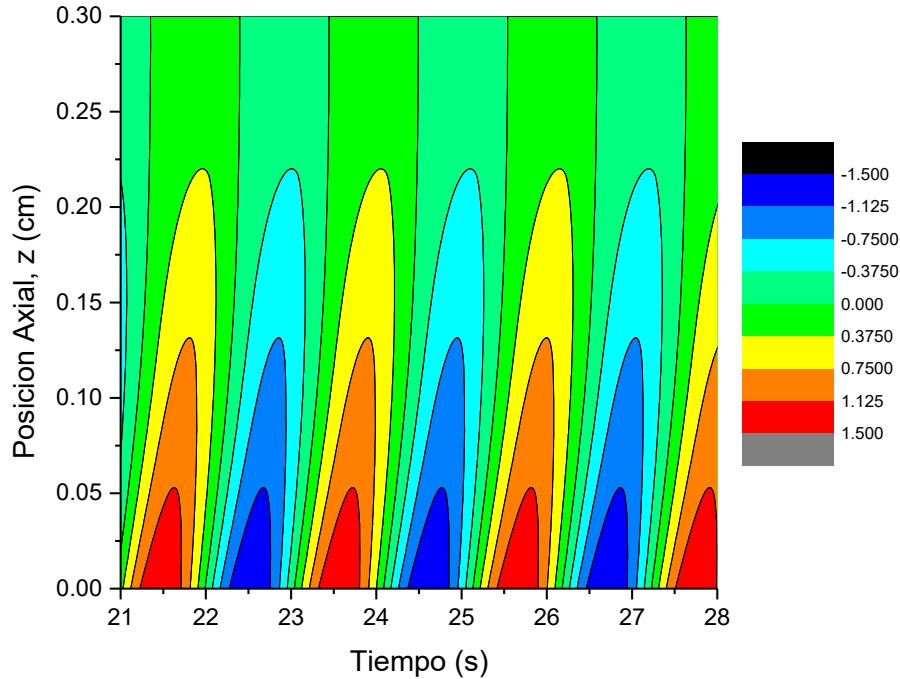


Figura 36 Evolución del perfil de velocidad angular para los parámetros nominales, excepto para la frecuencia de perturbación. En este caso, la frecuencia del disco oscilatorio se fijó a 3 rad/s y el gap a 0.3 mm.

6.2.2. Respuesta viscoelástica: Barridos de amplitud

Basándose en la respuesta oscilatoria, se procedió a realizar el análisis de Fourier para estimar la respuesta viscoelástica dada por el módulo de elasticidad G' , y el módulo de disipación viscosa G'' . En primera instancia, se evaluó el efecto de la amplitud de oscilación (strain sweeping). En tal caso, se fijó la frecuencia a 2 rad/s, correspondiendo a valores típicos en la práctica.

La Figura 37 ilustra el comportamiento de los módulos con respecto a la amplitud de oscilación. En este caso, se evalúa el efecto del tiempo de relajación de Cattaneo. Habrá que recordar que tradicionalmente el módulo elástico G' es representado por símbolos llenos, mientras que el módulo elástico por símbolos vacíos. Ambos módulos decrecen con la amplitud, lo cual indica que la elasticidad y la disipación viscosa del fluido son reducidas cuando el material es sujeto a oscilaciones más grandes. El tiempo de relajación refleja la rapidez de transporte de perturbaciones en el fluido. Entre más grande es la constante de tiempo, el fluido se comporta más como un material blando. Así, el material tiende a ser un sólido cuando el tiempo de relajación tiende a cero. Los resultados en la Figura 37 muestran que los módulos disminuyen con el aumento de la constante de tiempo. Estos son resultados esperados ya que materiales más blandos deben expresar

elasticidad y disipación viscosa bajas. Nótese que el módulo elástico G' se entrecruza con el módulo viscoso G'' . Este cruzamiento se interpreta en la práctica como un cambio de un comportamiento predominante elástico a un comportamiento predominantemente viscoso. El valor de la amplitud donde se entrecruzan los módulos se interpreta como una medida de la estabilidad estructural fluido. Es decir, el fluido retiene su estructura para amplitudes menores que el valor de entrecruzamiento, y pierde su estructura para valores mayores. En el caso de los resultados en la Figura 37, la amplitud de entrecruzamiento se reduce con el aumento del tiempo de relajación, lo cual está en línea con lo que se observa en la práctica. Finalmente, observe que el mayor decrecimiento con respecto al tiempo de relajación es presentado por el módulo viscoso, en contraste con el módulo elástico. Esto significa que la disipación viscosa se ve más afectada por cambios en la amplitud de las perturbaciones.

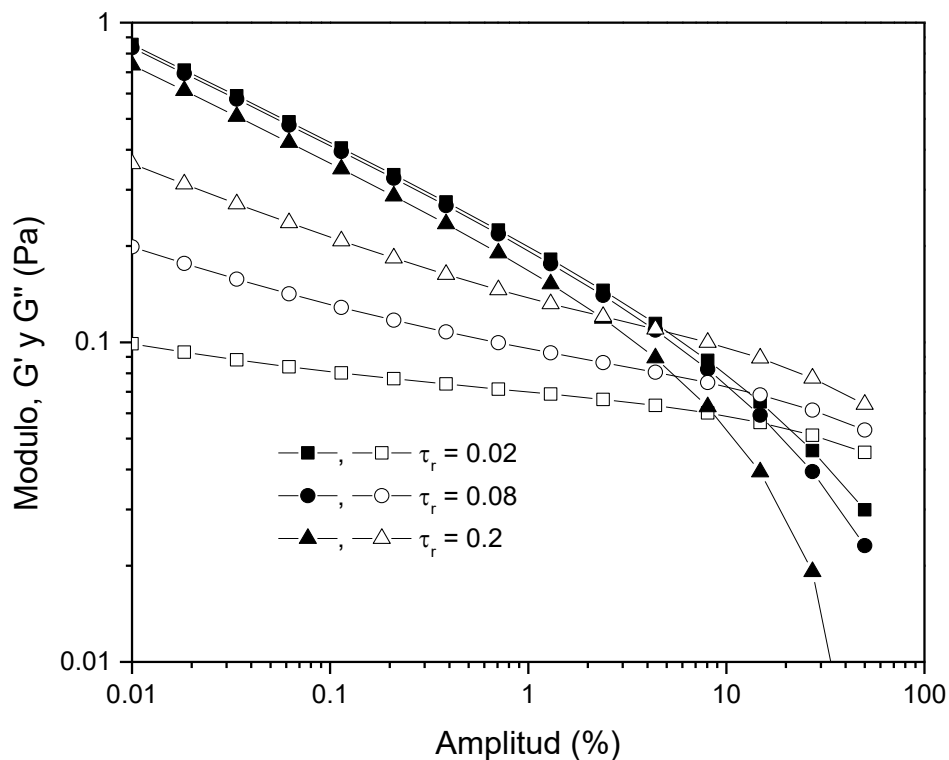


Figura 37 Efecto del tiempo de relajación de Cattaneo en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

El efecto de la densidad del fluido es ilustrado en la Figura 38. En este caso, los módulos elástico y viscoso se incrementan con la densidad. Este resultado podría ser esperado ya que una mayor densidad requiere mayores esfuerzos de corte para desplazar el fluido. En esta forma, se tiene una relación directa entre densidad, módulos elásticos y viscosos. Se puede observar que el valor de la densidad cambia solo ligeramente la posición del entrecruzamiento entre los módulos, lo cual significa que la velocidad de propagación de ondas viscoelásticas no se ve afectada por la densidad del fluido bajo estudio.

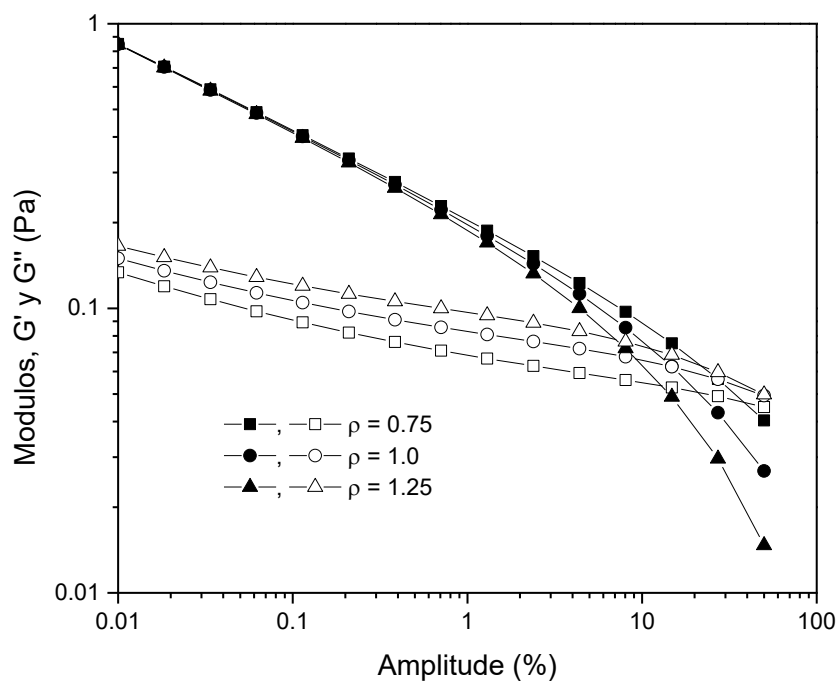


Figura 38 Efecto de la densidad del fluido en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

El efecto de la viscosidad del fluido fue explorado mediante variaciones en el coeficiente de la ley de potencia. Entre mayor sea el coeficiente, mayor es la viscosidad del fluido a cualquier tasa de deformación. Se analizaron tres valores y los resultados se presentan en la Figura 39. El comportamiento para fluidos de baja viscosidad (i.e., bajo valor de K) es similar al observado en los casos anteriormente comentados. Sin embargo, el incremento de viscosidad lleva a cambios fuertes en el patrón de módulos viscoso y elástico. En efecto, la caída de los módulos se presenta a amplitudes bajas, y por lo tanto también el punto de entrecruzamiento de los módulos. Esto

significa que la fluidos con alta viscosidad son más frágiles a esfuerzos grandes, significando que el descenso de viscosidad por deformaciones grandes se ve más claramente en fluidos con viscosidad alta. En términos prácticos, lo anterior significa que la estabilización de mediciones reológicas es más difícil para fluidos de baja viscosidad. Interesantemente, la mayor parte de los fluidos en alimentos son complejos (e.g., emulsiones), presentando alta viscosidad, de tal forma que la observación de inestabilidades reológicas es un caso singular.

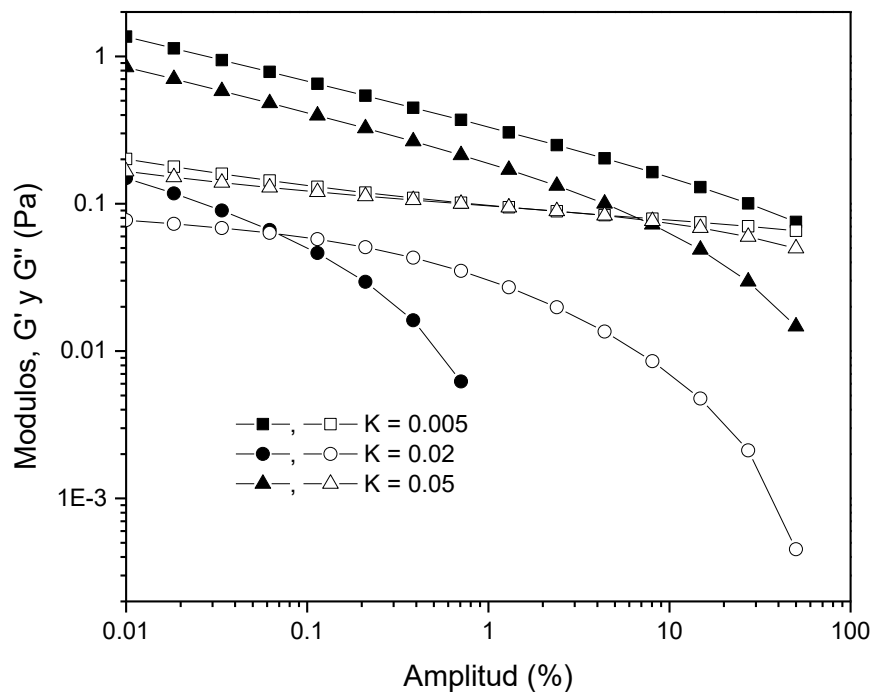


Figura 39 Efecto del coeficiente de la ley de potencia en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G'' , mientras que los símbolos vacíos denotan G' .

El exponente de la ley de potencia determina el comportamiento del fluido. Valores $n < 1$ corresponden a fluidos reo-adelgazantes, los cuales disminuyen su viscosidad con la velocidad de deformación. El valor $n = 1$ corresponde a un fluido Newtoniano donde la viscosidad no depende de la velocidad de deformación. Por otro lado, valores $n > 1$ corresponden a fluidos reo-espesantes donde la viscosidad aumenta con la velocidad de deformación. El efecto del exponente en el comportamiento de los módulos viscoso y elástico es ilustrado en la Figura 40 para tres valores diferentes. Se puede notar que los módulos son constantes para $n = 1$, el cual es un comportamiento característico de fluidos Newtonianos. Para fluidos reoadelgazantes ($n < 1$), los módulos decrecen para altas deformaciones. Sin embargo, el efecto contrario fue observado para fluidos

reoespesantes. De manera interesante, el tipo de fluido no afecta la amplitud de entrecruzamiento entre los módulos.

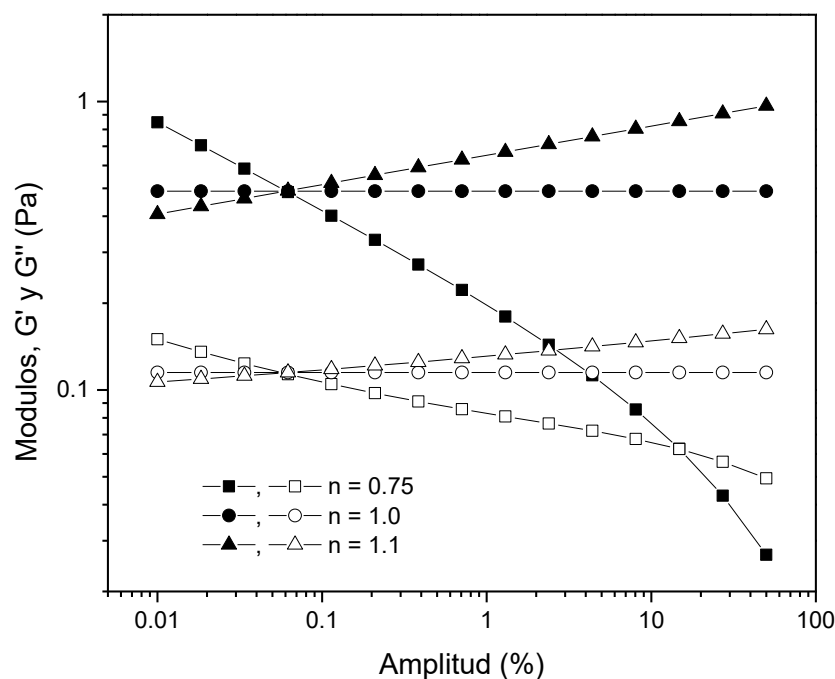


Figura 40 Efecto del exponente de la ley de potencia en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

Finalmente, el efecto del gap (distancia entre los platos) fue ilustrado en la Figura 41 para tres valores diferentes. En tal caso, para un fluido reo-adelgazante, los módulos decrecieron con el aumento del gap, implicando que los esfuerzos cortantes en el fluido se distribuyen más homogéneamente cuando se incrementa la distancia entre los platos. En la práctica se usan valores típicamente de 0.1 cm, para los cuales se han obtenido resultados reproducibles para la mayor parte de fluidos encontrados en ciencia de alimentos. Observe que la variación del gap tiene un efecto más severo en el módulo elástico, lo cual sugiere que la tasa de disipación viscosa no cambia mucho con variaciones en la distancia entre los platos (Wierschem y Dakhil, 2014).

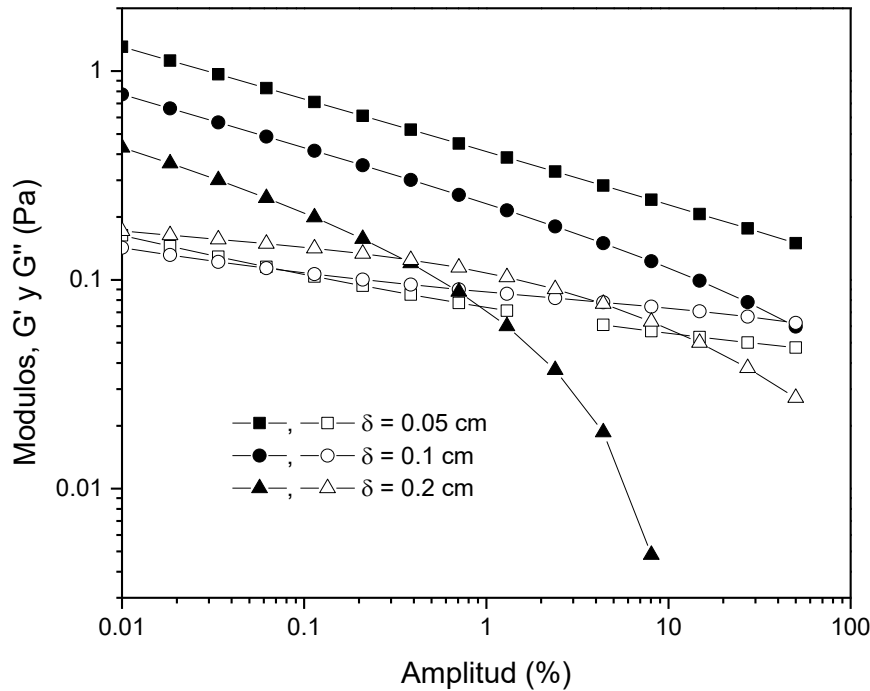


Figura 41 Efecto del gap (distancia entre los platos) en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

6.2.3. Respuesta viscoelástica: Barridos de frecuencia

El comportamiento de los módulos elástico y viscoso con respecto a la frecuencia (frequency sweeping) son muy usados en ciencia de materiales para evaluar la respuesta del material ante la velocidad de deformación. En tal caso, se fija la amplitud de la oscilación y se escanea sobre un rango de frecuencias. La información obtenida se interpreta para entender el comportamiento del material. De manera similar a lo descrito para barridos de amplitud, se exploró el efecto de los diferentes parámetros en el comportamiento de los módulos elástico y viscoso.

La Figura 42 ilustra el efecto del tiempo de relajación de Cattaneo en los módulos. Hay que recordar que el tiempo de relajación refleja la velocidad de propagación de ondas de deformación (ondas elásticas) en el material ante una oscilación en la frontera. Tiempos de relación pequeños se refieren a materiales que transmiten rápidamente, y por lo tanto se comportan más como un sólido. En contraste, tiempos de relajación grandes se refieren a materiales que se comportan como un fluido, y que las ondas elásticas se transfieren lentamente. En esta forma, la Figura 42 muestra que los módulos son mayores para materiales con tiempos grandes de relajación. Sin embargo, el efecto es menor y casi imperceptible para el módulo elástico a frecuencias bajas. El efecto es más visible

para el módulo viscoso el cual crece con el tiempo de relajación. Este resultado es esperado ya que materiales con comportamiento más de fluidos que de sólidos tienden a disipar más energía mediante mecanismos viscosos. En contraste, el módulo de elasticidad decrece con el tiempo de relajación para frecuencias grandes, significando que materiales con comportamiento muy fluido tienden a perder su carácter elástico a deformaciones muy rápidas.

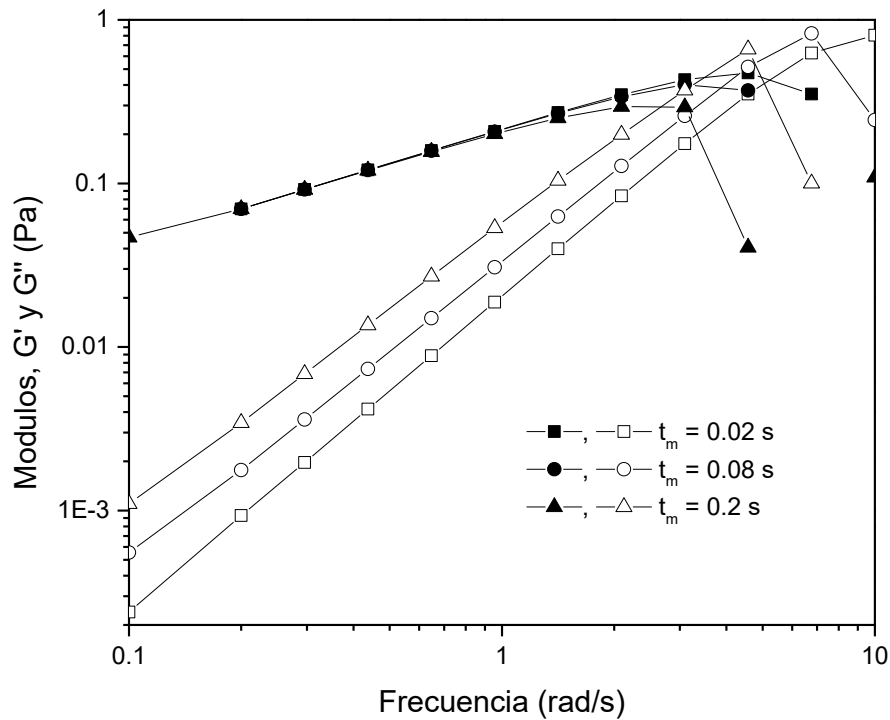


Figura 42 Efecto del tiempo de relajación de Cattaneo en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G'' , mientras que los símbolos vacíos denotan G' .

El efecto de la densidad del material es ilustrado en la Figura 43 para tres diferentes valores. En este caso, la densidad tiene un efecto menor en el comportamiento de los módulos. En particular, el módulo elástico apenas sufrió cambios, mientras que el módulo viscoso mostró un pequeño ascenso con el aumento de la densidad. La densidad de materiales blandos usando en tecnología de alimentos muestra poca variación alrededor de uno; esto es porque tales materiales contienen una gran cantidad de agua. En esta forma, los resultados en la Figura 43 muestran que los módulos elástico y viscoso disciernen pobremente el efecto de la densidad en la respuesta mecánica oscilatoria del material.

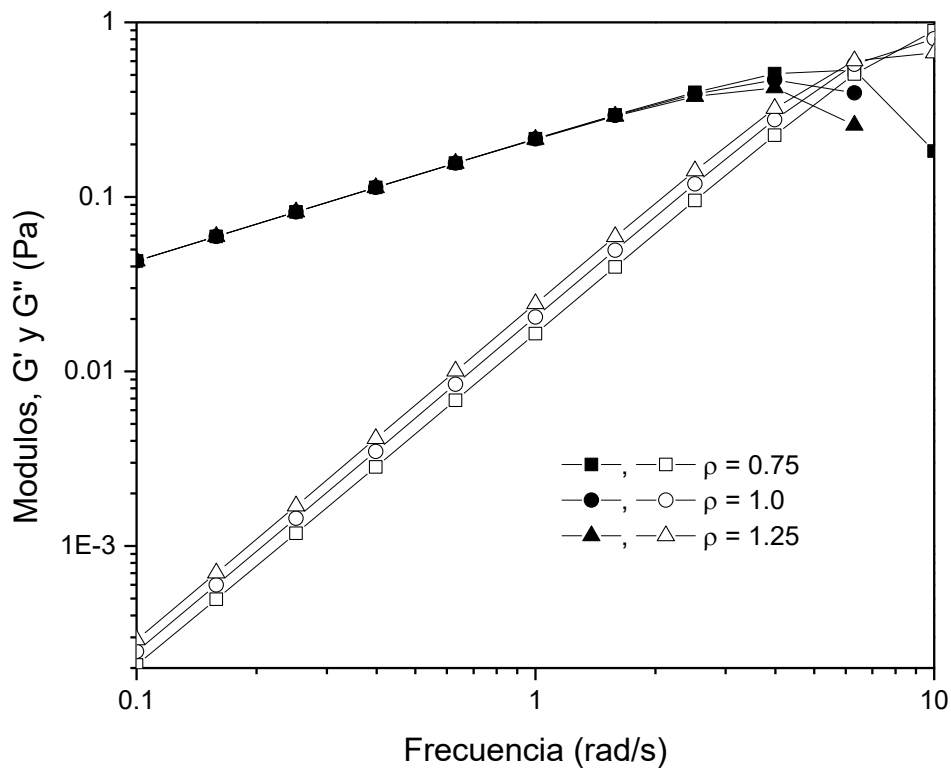


Figura 43 Efecto del tiempo de la densidad en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

El efecto de la viscosidad del material es ilustrado en la Figura 44 para tres valores diferentes de la constante K de la ley de potencia del modelo de viscosidad. Entre mayor es el valor de K , mayor la viscosidad del fluido. En esta situación, ambos módulos muestran un crecimiento importante con las variaciones del parámetro K . Conforme aumenta el valor de K , la frecuencia de entrecruzamiento entre módulos decrece, lo cual muestra que la propagación de ondas elástico-viscosas es más rápida. Esto resulta claro al entender que materiales con altos valores de viscosidad tienden a comportarse como un material sólido que almacena y disipa más energía a tasas de deformación grandes. De hecho, puede pensarse un sólido como un material con viscosidad tendiendo a infinito.

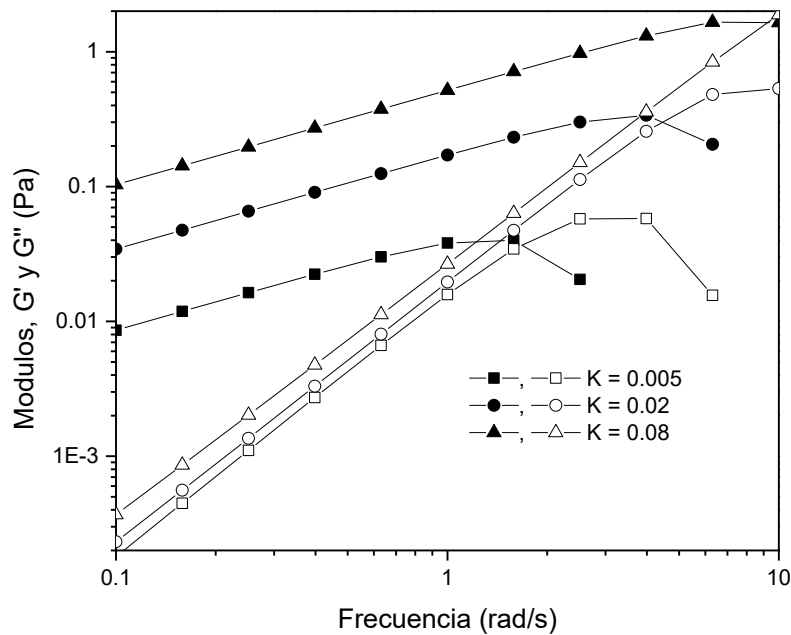


Figura 44 Efecto del parámetro K de la ley de potencia de viscosidad en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

El tipo de fluido, definido por el parámetro n de la ley de potencia de viscosidad, afecta también el comportamiento viscoelástico. La Figura 45 ilustra el efecto del tipo de fluido, con valores $n < 1$ para fluido reo-adelgazante, $n = 1$ para fluido Newtoniano, y $n > 1$ para fluido reo-espesante. De manera interesante, el valor de n tuvo poco efecto en el módulo viscoso, mostrando importantes desviaciones para frecuencias grandes. En contraste, el valor del parámetro n sí afectó al módulo elástico, llevando a un giro en contra de las manecillas del reloj cuando el parámetro n fue incrementado. Puede notarse que el módulo elástico roto en torno a una frecuencia fija, la cual puede estar relacionada con la tasa característica de propagación de ondas visco-elásticas.

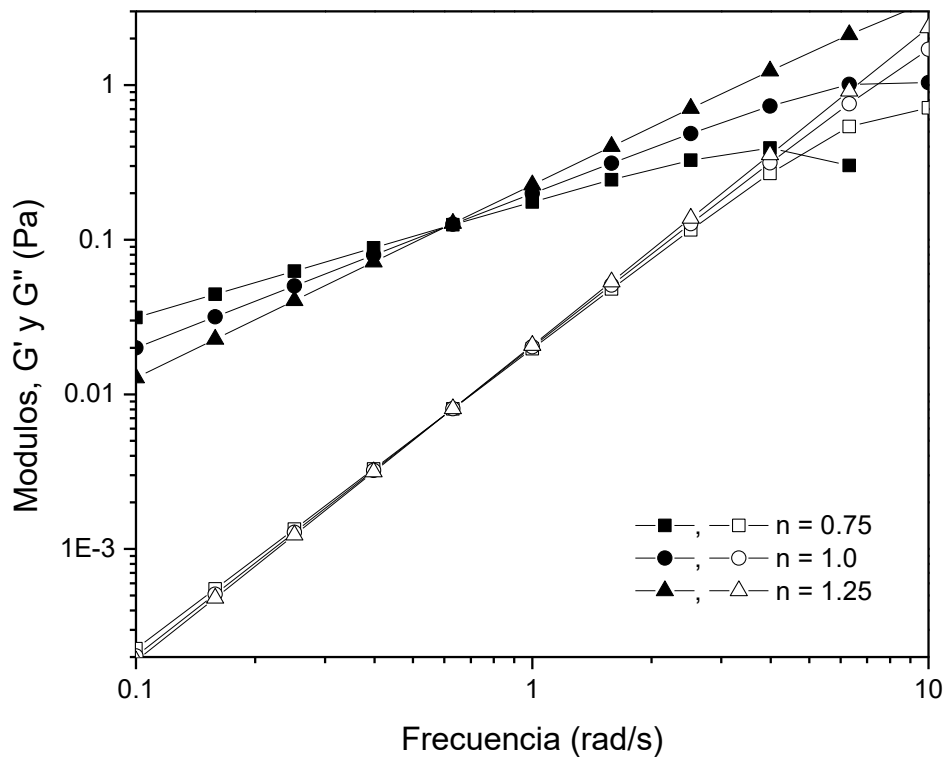


Figura 45 Efecto del parámetro n de la ley de potencia de viscosidad en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G'' , mientras que los símbolos vacíos denotan G' .

Para terminar esta sub-sección, el efecto del gap (distancia entre platos) fue explorada en la Figura 46. El gap de medición tiene un efecto mixto en los módulos elástico y viscoso. El módulo elástico disminuyó con el aumento del gap, indicando que gap más grandes contienen ondas elásticas débiles. Se puede observar que el decrecimiento del módulo elástico es homogéneo en la escala logarítmica usada en las figuras. Por el contrario, el módulo viscoso aumento con el aumento del gap. Esto es claro ya que gap grandes contienen más fluido que permite una tasa de disipación viscosa mayor. En general, la práctica ha estandarizado el valor del gap a 0.1-0.15 cm para fluidos viscoelásticos, y solo ocasionalmente se usan gaps mayores para fluidos que contienen partículas duras dispersas.

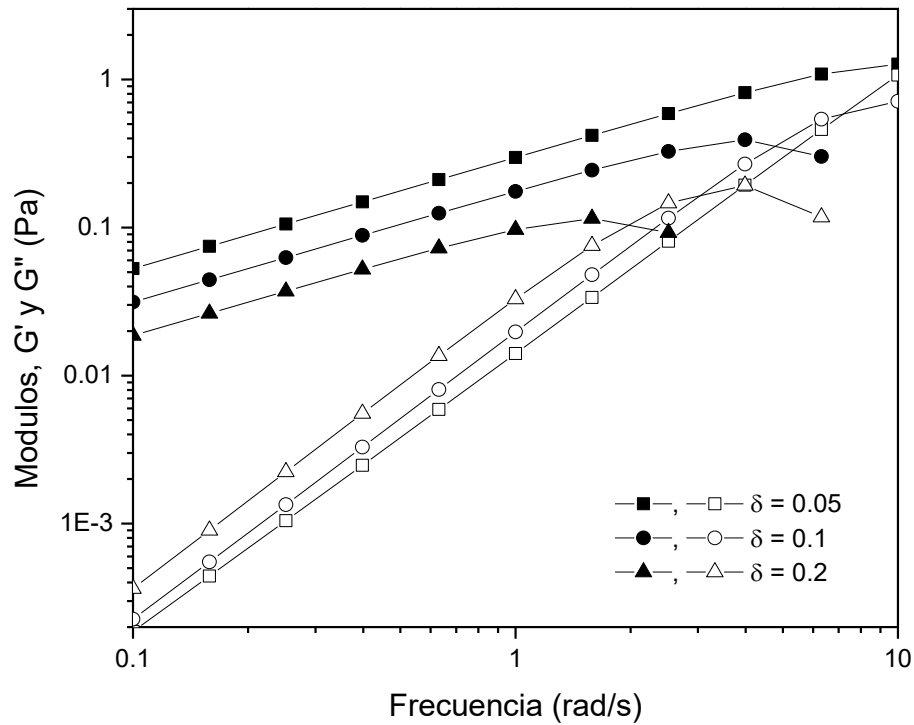


Figura 46 Efecto del gap (distancia entre platos) en el comportamiento de los módulos de elasticidad G' y disipación viscosa G'' . Los símbolos llenos denotan G' , mientras que los símbolos vacíos denotan G'' .

6.2.4. Respuesta reológica inestable

Las figuras anteriores (e.g., Figura 45) muestran las respuestas típicas viscoelásticas obtenidas en mediciones de laboratorio. En tal caso, G' y G'' son positivos, y en general se entrecruzan en una frecuencia cuya inversa es interpretada como la constante de tiempo característica de la respuesta viscoelástica. El crecimiento de G' y G'' es visto como un crecimiento de las tasas de acumulación de energía y de disipación viscosa conforme el fluido se deforma más rápidamente. Sin embargo, en varias situaciones de mediciones de laboratorio la respuesta de los módulos con respecto a la frecuencia muestra ciertas fluctuaciones a altas frecuencias, las cuales son comúnmente interpretadas como problemas del equipo (la muestra se derrama) o de la muestra (el material es desestructurado). Aquí mostraremos que tales situaciones podrían tener una explicación sistemática en términos de las simulaciones numéricas de un modelo sencillo como el que se ha usado para obtener los resultados en las figuras anteriores. La Figura 47 muestra resultados para una amplitud de 1% y valores nominales de los parámetros del reómetro (e.g., gap = 0.1 mm). A diferencia de los casos anteriores donde tradicionalmente los resultados se presentan en una gráfica log-log, la Figura 47 presenta los resultados en un formato semi-log. Para frecuencias relativamente pequeñas, los

módulos presentan un comportamiento esperado, con un crecimiento monótono y con una intersección a frecuencia de alrededor de 3 rad/s. Sin embargo, los módulos decrecieron rápidamente para mayores frecuencias, llegando incluso a mostrar valores negativos. Para frecuencias mayores, la respuesta de los módulos oscila con un aparente decrecimiento de la amplitud. Resultados como estos han sido observados en nuestro laboratorio, y hasta ahora no habían sido explicados. Por otro lado, la interpretación de módulos negativos no es fácil y parece ser un artefacto de la proyección de Fourier cuando la onda de respuesta es muy deformada y la distorsión armónica es grande (Hellström et al., 2014). En tal caso, el uso de módulos G' y G'' para caracterizar la respuesta reológica de un material es basado en conceptos lineales y tiene sus limitaciones. El uso de proyecciones de Fourier de más alto orden parece ser más adecuado, como es usado en large-amplitude oscillatory strain (LAOS) análisis. Sin embargo, el tema es nuevo e interesante, y un análisis más detallado se debe de hacer en trabajos futuros. En la siguiente parte, se explorará brevemente una propuesta para caracterizar de manera más cercana la respuesta viscoelástica de materiales basados en módulos de más alto orden. Observemos que la inestabilidad de la respuesta es obtenida aun a amplitudes (strains) relativamente bajas, a diferencia de análisis LAOS que se obtiene a amplitudes muy grandes. Cabe mencionar que esta inestabilidad no es propiamente de la dinámica del fluido, tal como en turbulencia, sino de las mediciones esperadas de un reómetro de discos paralelos (Öztek y Brown, 1993).

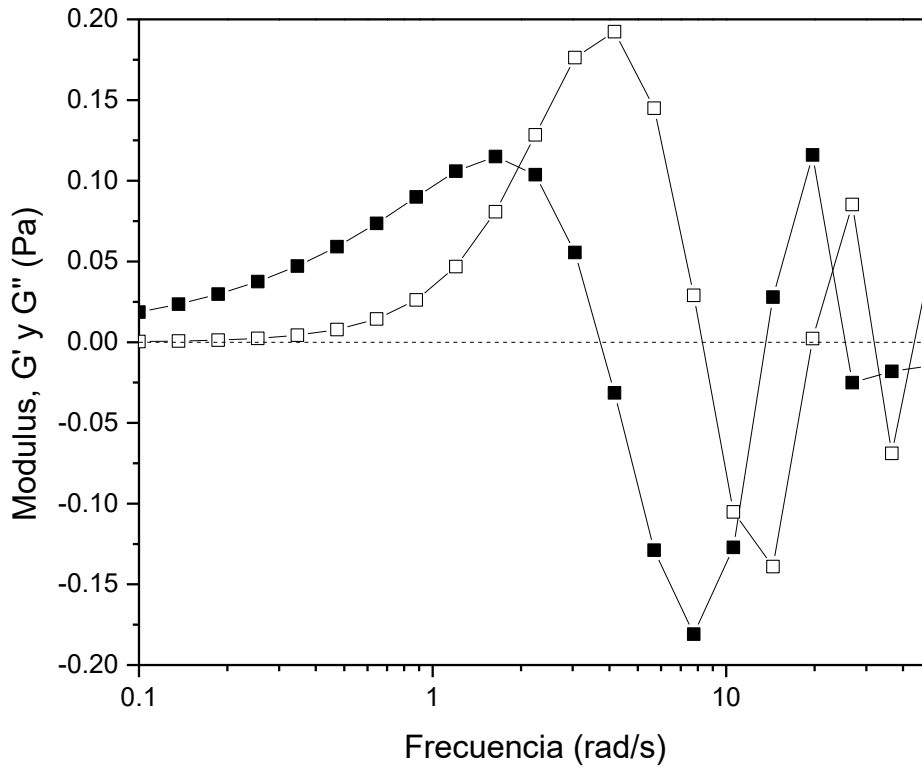


Figura 47 Comportamiento de los módulos elástico y viscoso representado en un formato semi-log. Los símbolos llenos denotan el módulo G'' , mientras que los símbolos vacíos denotan el módulo G' .

6.2.5. Propuesta de módulos de alto orden

Los resultados en la Figura 47 muestran que los módulos tradicionales G' y G'' no son suficientes para describir el comportamiento viscoelástico de materiales complejos. La situación es que la oscilación presenta deformaciones no lineales que no son capturadas por la primera componente armónica. La Figura 48 muestra el comportamiento de las relaciones (distorsión armónica, DA) entre el tercer armónico y el primer armónico para las componentes elástica y viscosa de la respuesta oscilatoria:

$$DA' = \frac{G'_3}{G'}$$

$$DA'' = \frac{G''_3}{G''}$$

donde G'_3 y G''_3 son las componentes del tercer armónico. Si la respuesta es completamente armónica, entonces los parámetros anteriores son cero sobre todo el rango de frecuencias. De otra forma, tales parámetros indicaran la cantidad de carga no-armónica que la señal está llevando

consigo. La Figura 48 muestra que la distorsión armónica, al menos hasta tercer orden, puede ser grande, del orden del 70%. En esta forma, es aparente que las medidas tradicionales son incapaces de mostrar de manera segura la respuesta elástica y viscosa de un material blando.

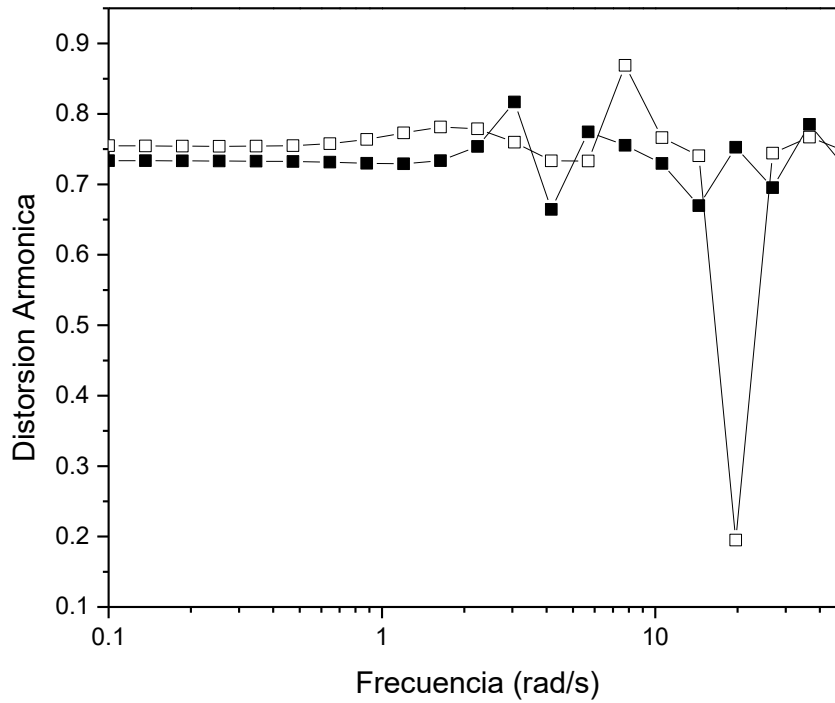


Figura 48 Distorsión armónica de tercer orden de un caso típico (parámetros con valores nominales) de un fluido en un reómetro de platos paralelos.

Una forma de remediar los problemas de distorsión armónica sería mediante la incorporación de componentes de orden superior. Una propuesta preliminar, reconociendo que el problema merece un análisis detallado, es tomar las siguientes medidas:

$$G'_{13} = \sqrt[2]{G_3'^2 + G'^2}$$

$$G''_{13} = \sqrt[2]{G_3''^2 + G''^2}$$

En esta forma, estas medidas retomarían la respuesta viscoelástica tomando en cuenta la distorsión armónica. La Figura 49 muestra el comportamiento de los módulos definidos anteriormente. Se puede observar que los módulos crecen con la frecuencia, indicando que las tasas de acumulación de energía elástica y de disipación viscosa crecen con la velocidad de deformación del material. Intuitivamente, esto es observado en las mediciones de laboratorio.

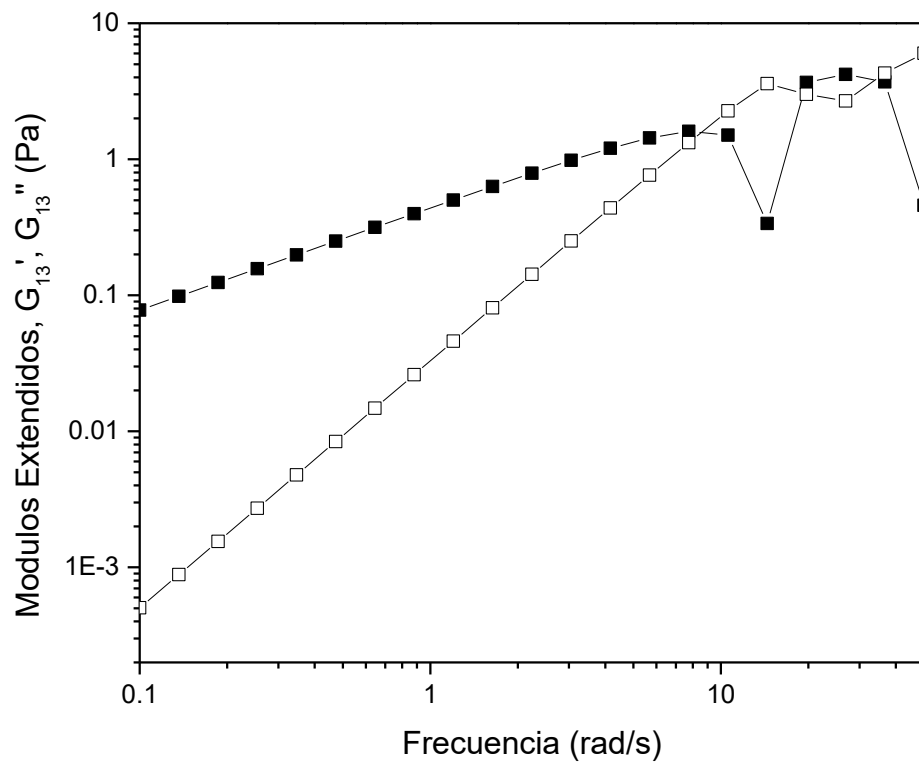


Figura 49 Módulos viscoelásticos que toman en cuenta la distorsión armónica de la onda mecánica en el fluido.

Se debe remarcar que la propuesta anterior es solo preliminar, y debe tomarse como una motivación para estudios futuros sobre una descripción más detallada de la respuesta viscoelástica de materiales ante deformaciones oscilatorias. Este aspecto es importante dado que mediciones reológicas son rutinarias en la caracterización de materiales en muchos campos, en particular en la ciencia y tecnología de alimentos.

6.2.6. Ejemplo práctico de aplicación

La interpretación de los resultados reológicos para materiales blandos complejos es comúnmente un reto, ya que los diferentes componentes del material hacen complicado discernir las diferentes contribuciones. En esta parte del capítulo, se describirá un caso típico de aplicación de resultados reológicos obtenidos en reómetros de platos paralelos, para lo cual se aplicó lo que se aprendió del análisis teórico y numérico del modelo del reómetro. Los resultados que se expondrán a continuación se publicaron en la referencia González, M., Reyes, I., Carrera-Tarela, Y., Vernon-

Carter, E. J., & Álvarez-Ramírez, J. (2020). Charcoal bread: Physicochemical and textural properties, in vitro digestibility, and dough rheology. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 21, 100227.

El caso a considerar es el de masas fermentadas de trigo agregadas con partículas de carbón activado. Las partículas se adicionaron para darle un color negro a la masa, el cual es un objetivo puramente hedonista en su primera instancia. Tal práctica está en aumento en Europa para producir panes de color negro sin usar colorantes que se degraden. Las masas de trigo se prepararon usando una receta básica con harina de trigo (100 g), agua (60 g), azúcar (3 g), sal (1.5 g), levadura seca (4.5 g) y carbón vegetal activado (0.0, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 g). Los componentes se mezclaron (Laboratory Spiral Mixer, SP-800-J Alpha Simet Group, Germany) a baja velocidad por 10 min y a alta velocidad por 5 min. El agua se adicionó al inicio de la fase de baja velocidad, y la sal en la fase de alta velocidad. La masa se reposo por 10 min y fue colocada en un recipiente de silicón por fermentación (60 min a 28 °C, 85% humedad relativa). Las masas fueron etiquetadas como D_x, donde el subíndice “x” denota la cantidad de carbón activado relativa a los sólidos totales.

Las pruebas oscilatorias se realizaron en un reómetro Physica MCR 300 rheometer (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Germany), con platos serrados (gap 1.5 mm) para evitar desplazamiento de las masas. La viscosidad aparente se obtuvo para el rango de tasas de deformación de 0.1-1000 s⁻¹. Los barridos de amplitud se obtuvieron para 0.1-100% (1.0 Hz). Los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') fueron analizados con el software del reómetro (US200/32 V2.50). Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C con la temperatura controlada con el sistema Peltier del equipo.

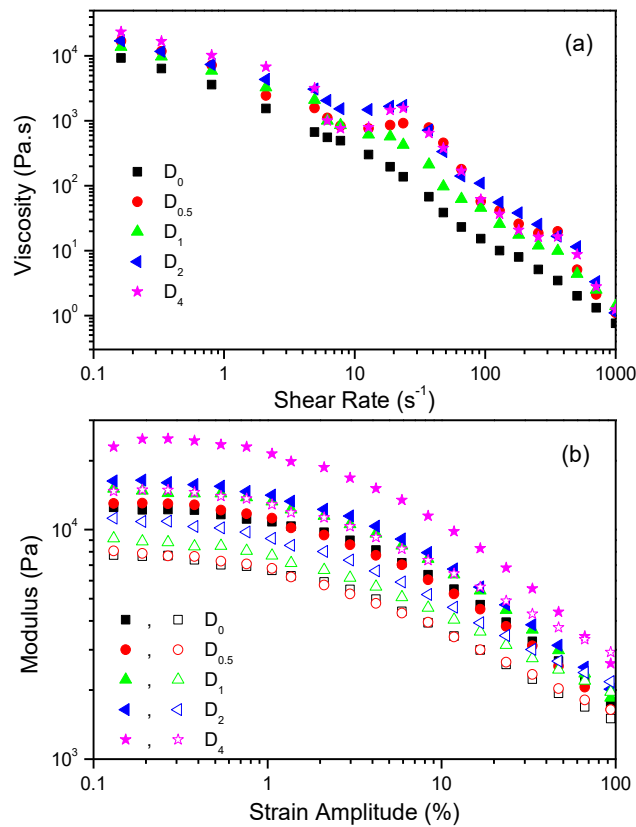


Figura 50 Respuesta reológica de masas fermentadas de trigo con diferentes contenidos de carbón activado vegetal.

Los resultados reportados corresponden al valor medio resultante de tres replicas. La Figura 49.a muestra el comportamiento de la viscosidad aparente de las masas con diferentes contenidos de partículas. Para la masa sin partículas (D_0), la viscosidad decreció monótonamente, indicando que el material es reoadelgazante. Sin embargo, el decremento no es lineal en un formato log-log, indicando que el material no presenta un comportamiento puro de ley de potencia. Masas con partículas exhibieron un pequeño incremento para tasas de corte del orden de $10 s^{-1}$, el cual es un efecto de reo-espesamiento. En este caso, el esfuerzo cortante es incapaz de ordenar las partículas en la dirección del flujo, produciendo una aglomeración (jamming) y un consecuente aumento de la viscosidad aparente (Ikeda et al., 2012). Sin embargo, esfuerzos de corte más grandes pueden llegar a romper la estructura de la masa de trigo, inducida principalmente por el gluten (Belton, 1999), resultando en una caída más drástica de la viscosidad aparente (Peressini et al, 2008). Los módulos elástico y viscoso tuvieron un comportamiento interesante, como es mostrado en la Figura 49.b para barridos de amplitud. Para amplitudes de oscilación pequeñas, los módulos mostraron un crecimiento pequeño, probablemente inducido por un reacomodo de la estructura de la masa y de

las partículas de carbón dispersas en esta. En tales condiciones, la masa es capaz de almacenar energía elástica, similar a un resorte, y liberarla posteriormente. Aquí, la deformación de la masa no induce rompimiento de estructuras o enlaces asociados con la proteína (gluten) elástica. Sin embargo, la aplicación de deformaciones mayores lleva a reducciones importantes de los módulos elástico y viscoso, el cual es un efecto asociado con el rompimiento de puentes de hidrogeno y azufre de las estructuras de la proteína y el almidón (Ooms and Delcour, 2019). En comparación con los resultados numéricos obtenidos en la subsección anterior, se puede observar que la masa de trigo exhibe un comportamiento similar al obtenido para una ley de potencia. Sin embargo, tal comportamiento no es homogéneo sobre todo el rango de deformaciones (strains). Por otro lado, el análisis reológico no mostro inestabilidades ya que las guías de los resultados numéricos indicaron que las pruebas se realicen a frecuencias relativamente bajas.

6.2.7. Conclusiones

La subsección anterior describió resultados numéricos sobre el comportamiento de la respuesta viscoelástica de materiales blandos. Para este fin, se usó un modelo estricto de la dinámica de un fluido contenido en el espacio entre dos discos planos y oscilando regularmente. La parte elástica se modelo como una respuesta de relajación de Cattaneo. El análisis mostro resultados típicos que se encuentran comúnmente en la práctica de laboratorio, por lo cuales el marco de análisis puede servir como guía para entender e interpretar mejor las diferentes situaciones que se encuentran en la caracterización de materiales en ciencia de alimentos.

7. Conclusiones generales

Tradicionalmente, los procesos químicos se han considerado operando en condiciones de equilibrio dinámico. En esta forma, las ecuaciones de análisis y diseño descartan el efecto del tiempo y los transitorios, asumiendo que estos transcurren rápidamente y no afectan de manera importante la operación del proceso. Sin embargo, la operación cada vez más intensa de los procesos químicos los lleva a límites del diseño, donde los efectos transitorios no pueden ser descartados. Por otro lado, existe una tendencia creciente a considerar la operación dinámica de procesos para tomar ventaja de los efectos no-lineales, y en esta forma mejorar el desempeño y algunos casos la estabilidad. Es así que el análisis tradicional de procesos químicos no se aplica bajo tales condiciones, requiriendo nuevas herramientas de análisis y diseño. En particular, la operación periódica de procesos químicos ha mostrado que puede llevar a mejoras en productividad y eficiencia reactiva y de separación. El método de primeros armónicos es una herramienta bien conocida en control de procesos que apenas inicia su aplicación para el diseño y optimización de la operación periódica. Los resultados presentados en este trabajo de tesis mostraron que tal herramienta es viable, ya que se basa en conocimientos más o menos estándar de matemáticas en ingeniería química. Elementos de álgebra lineal y de cálculo avanzado, así como de cálculo numérico, son suficientes para analizar el comportamiento dinámico de diversos procesos químicos, desde reactores hasta procesos de separación. Por supuesto, la aplicación de primeros armónicos requiere un conocimiento detallado de los mecanismos y procesos involucrados en el sistema bajo análisis, todo con el fin de obtener una interpretación útil de los resultados. Respecto a los sistemas particulares analizados en este trabajo, se debe mencionar que se requiere más análisis, involucrando modelos más detallados. La combinación adecuada de herramientas analíticas y numéricas deberá llevar a una metodología que clarifique el rol de operaciones dinámicas de procesos químicos. Así, la incorporación del mecanismo de transferencia de masa (Ley de Fick) en la ecuación de Butler-Volmer es de suma importancia, ya que muchos procesos de transferencia de carga están dominados total o parcialmente por la difusión de las especies a la interface. En el caso del reómetro, se requiere incorporar un esquema más detallado de los esfuerzos normales y tangenciales para poder describir el efecto elástico en fluidos complejos.

8. Bibliografía

- A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley New York (1980).
- Abouzari, M. S., Berkemeier, F., Schmitz, G., & Wilmer, D. (2009). On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, 180(14-16), 922-927.
- Acres, G. J. (2001). Recent advances in fuel cell technology and its applications. *Journal of Power Sources*, 100(1), 60-66.
- Alias, M. N. (1992). Some Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
- Alvarez, J., Meraz, M., Valdes-Parada, F. J., & Alvarez-Ramirez, J. (2012). First-harmonic balance analysis for fast evaluation of periodic operation of chemical processes. *Chemical Engineering Science*, 74, 256-265.
- Ando, Y., Mizutani, K., & Wakatsuki, N. (2014). Electrical impedance analysis of potato tissues during drying. *Journal of Food Engineering*, 121, 24-31.
- Aoki, K. J., & Chen, J. (2018). Insight of electrolyte-free voltammetry at microelectrodes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 10, 67-71.
- Aoki, K. J., & Chen, J. (2018). Tips of Voltammetry. In *Voltammetry*. IntechOpen.
- Atherton, D. P. (1975). *Nonlinear control engineering*. London: Van Nostrand Reinhold Co. Ltd.
- Bagley, E. B. y Christianson, D.D. (1982). Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity – effect of cooking time, temperature and concentration. *J. Texture Studies* 13, 115-126.
- Bailey, J. E., & Horn, F. J. M. (1971). Comparison between two sufficient conditions for improvement of an optimal steady-state process by periodic operation. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 7(5), 378-384.
- Baranova, E. A., & Kuznetsov, O. O. (2012). Diagnostic Coordinates of Some Equivalent Electrical Circuits for Fast and Reliable Analysis of Experimental Impedance Data. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(5), P5-P6.
- Barbosa-Canovas, G.V. y Peleg, M. (1983). Flow parameters of selected commercial semiliquid food products. *Journal of Texture Studies* 14, 213-234.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Fundamentals and applications. Electrochemical Methods*, 2(482), 580-632.
- Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K., An (1998) *Introduction to Rheology. Rheology Series Vol. 3*, Elsevier, Amsterdam.

- Beléndez, A., & Pascual, C. (2007). Harmonic balance approach to the periodic solutions of the (an) harmonic relativistic oscillator. *Physics Letters A*, 371(4), 291-299.
- Beléndez, A., Méndez, D. I., Beléndez, T., Hernández, A., & Alvarez, M. L. (2008). Harmonic balance approaches to the nonlinear oscillators in which the restoring force is inversely proportional to the dependent variable. *Journal of Sound and Vibration*, 314(3), 775-782.
- Belton, P. S. (1999). Mini review: on the elasticity of wheat gluten. *Journal of cereal science*, 29(2), 103-107.
- Besenhard, J. O. (Ed.). (2008). *Handbook of battery materials*. John Wiley & Sons.
- Bird, R. B. S., Lightfoot, W. E., Bird, E. N. R. B., Stewart, W. E., & Edwin, N. (1992). Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento (No. TP156 B5321).
- Borwankar, R.P.; Fryye, L.A.; Blaureon, A.E. and Sasevich, F.J. (1992). Rheological Characterization of Melting of Margarines and Tables preads. *J. Food Eng.* 16:55-74.
- Brown, H., G., & M. Salle, E. (1977). *Química cuantitativa*. Barcelona: Reverte.
- Carrera, Y., Avila-de la Rosa, G., Vernon-Carter, E. J., & Alvarez-Ramirez, J. (2017). A fractional-order Maxwell model for non-Newtonian fluids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 482, 276-285.
- Casson, N., (1959). *Rheology of Disperse Systems*, Ed. C. C. Mill, p. 84.
- Carvalho, M. S., Padmanabhan, M., & Macosko, C. W. (1994). Single-point correction for parallel disks rheometry. *Journal of Rheology*, 38(6), 1925-1936.
- Cates, M, E. (1987). Contribution to an ACS Symposium on Polymeric Microemulsions and Polymer-Microemulsion (198 Interactions, New Orleans).
- Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2007). *Métodos numéricos para ingenieros*. McGraw-Hill.
- Cheng, D.C-H (1986). "Yield stress - a time- dependent property and how to measure it". *Rheol. Acta*, 25,542-554.
- Cimenti, M., Tam, M., & Stumper, J. (2009). High frequency artifacts in electrochemical impedance spectroscopy measurements on PEM fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(9), B131-B134.
- Coeuret, F. (1992). *Introducción a la ingeniería electroquímica*. Reverté.
- Compton, R. G., Batchelor-McAuley, C., Dickinson . E.F.F. (2011). *Understanding Voltammetry*. Imperial College Press. London.
- Costell, E.; Clemente, G. y Duran, L. (1982). *Reología físico química del puré de albaricoque. II. Caracterización del flujo y relación entre los parámetros reológicos y las características*

- químicas y físicas del producto. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*. 22 (1), 539-550.
- Costell, E.; Izquierdo, L. y Duran, L. (1985). Comportamiento reológico de las confituras de albaricoque. Su relación con el contenido en pulpa. *Revista de Agroquímica y Tecnología de los Alimentos*. 25 (2) ,241-249.
- Cottis, R. A. (2001). Interpretation of electrochemical noise data. *Corrosion*, 57(3), 265-285.
- de Canete, J. F., Gonzalez, S., del Saz-Orozco, P., & Garcia, I. (2010). A harmonic balance approach to robust neural control of MIMO nonlinear processes applied to a distillation column. *Journal of Process Control*, 20(10), 1270-1277.
- DeFord, D. D., & Bowers, R. C. (1958). Electroanalysis and coulometric analysis. *Analytical Chemistry*, 30(4), 613-619.
- Denath L. Recent (2003). *Applications of Fractional Calculus to Science and Engineering*, Hindae Publishing Corp.
- Detroux, T., Renson, L., & Kerschen, G. (2014). The harmonic balance method for advanced analysis and design of nonlinear mechanical systems. In *Nonlinear Dynamics*, Volume 2 (pp. 19-34). Springer, Cham.
- Dicharry, C., Arla, D., Sinquin, A., Graciaa, A., & Bouriat, P. (2006). Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. *Journal of colloid and interface science*, 297(2), 785-791.
- Dolz, M.; Duran, L. (1997). *Fundamentos de Reología. Los Materiales Viscoelásticos I*. Universidad Menendez Pelayo, Valencia.
- Dreyer, W., Gohlke, C., & Müller, R. (2016). A new perspective on the electron transfer: recovering the Butler–Volmer equation in non-equilibrium thermodynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(36), 24966-24983.
- Fahidy, T. Z. (1985). *Principles of electrochemical reactor analysis*. Amsterdam: Elsevier.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons 3a ed.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.
- Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. (1970). 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Findley, W. N. (1976). *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials with An Introduction Linear Viscoelasticity*. North Holland Publishing Company. New York.
- Fisher, A. C. (1996). *Electrode Dynamics*. Oxford University Press. UK.
- Fiszman, S. M.; Costell, E y Duran, L. (1984). Rheological behavior of agar gels on adittionos sucrose and fibre. Relaxation tests. *Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos*. 24 (2), 191-198.

- Freundlich, H. y W. Rawitzer, (1927). Influence of metals on thixotropic sols and gels, *Kolloid Z.* 41, 102- 104.
- Froment, G. F. Bischoff, KB (1990). Chemical reactor analysis and design, 94.
- Gabrielli, C., & Keddam, M. (1992). Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion. *Corrosion*, 48(10), 794-811.
- Gallegos, C., & Franco, J. M. (1999). Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals. *Current opinion in colloid & interface science*, 4(4), 288-293.
- Geankoplis, C. J. (2003). Transport processes and separation process principles:(includes unit operations). Prentice Hall Professional Tech.
- Gebhard, S. A (1994). Practical Approach to Rheology a Rheometry. Chap. 4. "The Measurement of the Elastic Behavior of Visco-elastic Fluid". Haake, Federal Republic of Germany.
- Guardabassi, G., Locatelli, A., & Rinaldi, S. (1974). Status of periodic optimization of dynamical systems. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 14(1), 1-20.
- Hamelers, H. V., Ter Heijne, A., Stein, N., Rozendal, R. A., & Buisman, C. J. (2011). Butler–Volmer–Monod model for describing bio-anode polarization curves. *Bioresource technology*, 102(1), 381-387.
- Harris, F. J. (1978). On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform. *Proceedings of the IEEE*, 66(1), 51-83.
- Hellström, L. H. O., Samaha, M. A., Wang, K. M., Smits, A. J., & Hultmark, M. (2014). Errors in parallel-plate and cone-plate rheometer measurements due to sample underfill. *Measurement Science and Technology*, 26(1), 015301.
- Henley, E. J., Seader, J. D., Mato Vázquez, F., Chaín, M., & Bartolomé, R. (1990). Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química.
- Henstridge, M. C., Wang, Y., Limon-Petersen, J. G., Laborda, E., & Compton, R. G. (2011). An experimental comparison of the Marcus–Hush and Butler–Volmer descriptions of electrode kinetics applied to cyclic voltammetry. The one electron reductions of europium (III) and 2-methyl-2-nitropropane studied at a mercury microhemisphere electrode. *Chemical Physics Letters*, 517(1-3), 29-35.
- Henstridge, M. C., Wang, Y., Limon-Petersen, J. G., Laborda, E., & Compton, R. G. (2011). An experimental comparison of the Marcus–Hush and Butler–Volmer descriptions of electrode kinetics applied to cyclic voltammetry. The one electron reductions of europium (III) and 2-methyl-2-nitropropane studied at a mercury microhemisphere electrode. *Chemical Physics Letters*, 517(1-3), 29-35.

- Hernández-Martínez, E., Granados-Focil, A., Meraz, M., & Alvarez-Ramirez, J. (2011). Analysis of periodic operation of bioreactors from a first-harmonic balance approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(11), 1169-1176.
- Hernández-Martínez, E., Vernon-Carter, J., & Alvarez-Ramirez, J. (2013). First-harmonic balance for fast evaluation of power-law fluid flow enhancement under periodic pressure gradient. *Chemical engineering science*, 87, 67-74.
- Hirschorn, B., Tribollet, B., & Orazem, M. E. (2008). On selection of the perturbation amplitude required to avoid nonlinear effects in impedance measurements. *Israel Journal of Chemistry*, 48(3-4), 133-142.
- Ibarz, A. (1993). Reología de productos alimentarios. *Theknos*. 136, 46-62.
- Ibarz, A. y Casero, T. (1987). Reología de zumos de manzana de diferente variedad. *Alimentaria* 185, 57-59.
- Ibarz, A.; Giner, J.; Pagan, J.; Gimeno, V y Garza, S. (1995). Rheological Behaviour of Dilute Kiwi Concentrates. *J. Texture Studies* 26, 137-145.
- Issac N., (1934). *Mathematical Principles of Natural Philosophy and his System of the World*, trad. de A. Molle (1729), revisada por F. Cajori, University of California Press, USA.
- Kern, R., Sastrawan, R., Ferber, J., Stangl, R., & Luther, J. (2002). Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochimica acta*, 47(26), 4213-4225.
- Kharton, V. V., Ed., (2009). *Solid State Electrochemistry I*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Kern, R., Sastrawan, R., Ferber, J., Stangl, R., & Luther, J. (2002). Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochimica acta*, 47(26), 4213-4225.
- Kharton, V. V., Ed., (2009). *Solid State Electrochemistry I*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Kissinger, P., Heineman, W. R, Eds., (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Laborda, E., Henstridge, M. C., Molina, A., Martínez-Ortiz, F., & Compton, R. G. (2011). A comparison of Marcus–Hush vs. Butler–Volmer electrode kinetics using potential pulse voltammetric techniques. *Journal of electroanalytical chemistry*, 660(1), 169-177.
- Lasia, A. (2014). Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits. In *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* (pp. 7-66). Springer, New York, NY.
- Lvovich, V. F. (2012). *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons.

- Macdonald, J. R., & Barsoukov, E. (2005). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. History, 1(8).
- Macosko, C. W. (1994). Rheology: principles, measurements, and applications. Wiley-vch.
- Mann, R. F., Amphlett, J. C., Peppley, B. A., & Thurgood, C. P. (2006). Application of Butler–Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. Journal of power sources, 161(2), 775-781.
- Mann, R. F., Amphlett, J. C., Peppley, B. A., & Thurgood, C. P. (2006). Application of Butler–Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. Journal of power sources, 161(2), 775-781.
- Marangoni, A.G. and Rousseau, D. (1998). The Influence of Chemical Interesterification on the Physicochemical Properties of Complex Fat Systems. 3. Rheology and Fractaly. J. Am. Oil Chem. Soc. 75(11):1633-1636
- Marcus, P., & Oudar, J. Corrosion mechanisms in theory and practice. 1995.
- Mario D.C. (2005). Transporte de Momentum y Calor (Teoría y aplicaciones a la ingeniería de proceso) Ediciones de la Universidad de Yucatán.
- Martin, C. S., Maximino, M. D., Pereira, M. S., Olivati, C. D. A., & Alessio, P. (2017). The role of film composition and nanostructuration on the polyphenol sensor performance. AIMS Materials Science, 27-42.
- Mayneord, W. V. (1979). John Alfred Valentine Butler, 14 February 1899-16 July 1977.
- McAdams, E. T., & Jossinet, J. (2000). Nonlinear transient response of electrode—electrolyte interfaces. *Medical and Biological Engineering and Computing*, 38(4), 427-432.
- McAdams, E. T., Lacknermeier, A., McLaughlin, J. A., Macken, D., & Jossinet, J. (1995). The linear and non-linear electrical properties of the electrode-electrolyte interface. *Biosensors and bioelectronics*, 10(1-2), 67-74.
- Ewoldt, R. H. & McKinley G. H. (2007). Creep Ringing in Rheometry or How to Deal with Oft-discarded Data in step Stress Tests. Rheology Bulletin, 76(1).
- Moreno, R., (2005). Reología de Suspensiones Ceramicas. CSIC, Biblioteca de Ciencias, Madrid.
- Morozov A; Spagnolie E. S. (2014). Complex Fluids in Biological Systems, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering (1)20-23.
- Mortimer, R. J. (1999). Spectroelectrochemistry, Methods and Instrumentation.
- Mortimer, R. J., Barbeira, P. J., Sene, A. F., & Stradiotto, N. R. (1999). Potentiometric determination of potassium cations using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. Talanta, 49(2), 271-275.

- Mottahedi, M., Dadalau, A., Hafila, A. & Verl, A. (2009). Numerical analysis of relaxation test based on Prony series material model. 1-10.
- Noldus, E. J. (1977). Periodic optimization of a chemical reactor system using perturbation methods. *Journal of Engineering Mathematics*, 11(1), 49-66.
- O'Mullane, A.P. (2013). *Electrochemistry*. Elsevier.
- Ooms, N., & Delcour, J. A. (2019). How to impact gluten protein network formation during wheat flour dough making. *Current opinion in food science*, 25, 88-97.
- Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2011). *Electrochemical impedance spectroscopy* (Vol. 48). John Wiley & Sons.
- Öztekin, A., & Brown, R. A. (1993). Instability of a viscoelastic fluid between rotating parallel disks: analysis of the Oldroyd-B fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 255, 473-473.
- Parameters, E. A preview of techniques for electrochemical analysis. *Princet. Appl. Res*, 1-15.
- Park, S. M., & Yoo, J. S. (2003). Peer reviewed: electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements.
- Parulekar, S. J. (2003). Systematic performance analysis of continuous processes subject to multiple input cycling. *Chemical engineering science*, 58(23-24), 5173-5194.
- Peressini, D., Peighambaroust, S. H., Hamer, R. J., Sensidoni, A., & Van Der Goot, A. J. (2008). Effect of shear rate on microstructure and rheological properties of sheared wheat doughs. *Journal of Cereal Science*, 48(2), 426-438.
- Petkovska, M., & Seidel-Morgenstern, A. (2005). Nonlinear frequency response of a chromatographic column. *Chemical Engineering Communications*, accepted.
- Petkovska, M., Nikolić, D., Marković, A., & Seidel-Morgenstern, A. (2010). Fast evaluation of periodic operation of a heterogeneous reactor based on nonlinear frequency response analysis. *Chemical Engineering Science*, 65(11), 3632-3637.
- Pletcher, D., & Walsh, F. C. (2012). *Industrial electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Podlubny I., (1999). *Fractional Differential Equations*. Vol. 198 *Mathematics In Sciences and engineering*.
- Rao, M. A. (1977). Rheology of liquids foods. A review. *J. Texture Studies* 8, 135-168.
- Rhon, C. L., (1995) *Analytical polymer rheology: structure-processing-property relationships*, Hanser Publisher.
- Rocha M. (2003). Una breve introducción al cálculo fraccional, *Laberintos e Infinitos*, Número 8.
- Roderick Lakes, S., (2009), *Viscoelastic Materials*, Capítulo 3, ISBN 978-0-521- 88568-3.

- Rubi, J. M., & Kjelstrup, S. (2003). Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics gives the same thermodynamic basis to butler–volmer and nernst equations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(48), 13471-13477.
- Rubinson, K. A., Rubinson, J. F., & Larrauri Ros, L. (2001). Análisis instrumental.
- Scott, K. (2016). Electrochemical principles and characterization of bioelectrochemical systems. In *Microbial Electrochemical and Fuel Cells* (pp. 29-66). Woodhead Publishing.
- Scott, K., 2015. Sustainable Electrochemistry. Wiley, Oxford.
- Siljak, D. D. (1969). Nonlinear Systems-The Parameter Analysis and Design.
- Silveston, P. L. (1987). Periodic operation of chemical reactors—a review of the experimental literature. *Sadhana*, 10(1-2), 217-246.
- Sisko, A.W. (1958). The flow of lubricating greases. *Ind. Eng Chem.* 50:1789-1792.
- Skoog, D. A., Crouch, S. R., & de Análisis, F. J. H. P. (2008). Instrumental. Cengage Learning Editores, 231.
- Sokolov, I. M., Klafter, J., & Blumen, A. (2002). Fractional kinetics. *Physics Today*, 55(11), 48-54.
- Steffe, J.F. (1996). Rheological Methods in: "Food Process Engineering." 2nd. Ed., Freeman Press, USA.
- Tamayo, J. M., & Chavarín, J. U. (2002). La Técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de la Corrosión.
- Tender, L., Carter, M. T., & Murray, R. W. (1994). Cyclic voltammetric analysis of ferrocene alkanethiol monolayer electrode kinetics based on Marcus theory. *Analytical Chemistry*, 66(19), 3173-3181.
- Torres, L. M., Gil, A. F., Galicia, L., & González, I. (1996). Understanding the difference between inner-and outer-sphere mechanisms: An electrochemical experiment. *Journal of chemical education*, 73(8), 808.
- Tung, M. A.; Richards, J. F.; Morrison, B.C. y Watson, E. L. (1970). *J. Food Sci.* 35, 872-874.
- Tung, M. A.; Richards, J. F.; Morrison, B.C. y Watson, E. L. (1970). *J. Food Sci.* 35, 872-874.
- Van Wazer, J.R.; Lyons, J.W.; Kim, K. Y.; Corwell, R. E. (1963). Viscosity and flow measurements. John Wiler & sons (eds) Inc. New York.
- Vander Velde, W. E. (1968). Multiple-input describing functions and nonlinear system design. McGraw-Hill, New York.
- Vazquez-Arenas, J., & Pritzker, M. (2010). How to relate experiments and theory for electrochemistry? Linear sweep voltammetry for the reduction of Fe (CN) 6 3-. *Education for Chemical Engineers*, 5(4), e78-e86.

- Vernon-Carter, E. J., Alvarez-Ramirez, J., Bello-Perez, L. A., Roldan-Cruz, C., Garcia-Hernandez, A., & Huerta, L. (2017). The order of addition of corn starch/lithium perchlorate/glycerol affects the optical, mechanical, and electrical properties of a solid polymer electrolyte. *Ionics*, 23(11), 3111-3123.
- Vetter, K. J. (2013). *Electrochemical kinetics: theoretical aspects*. Elsevier.
- Walters K. y Tanner R.I. (2005). *Rheology: An Historical Perspective*.
- Warren, M., Julian, S. M. I. T. H., & Peter, H. (1998). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 1199p.
- Wen Chang, T., & Mingyu, X. (2002). Plane surface suddenly set in motion in a viscoelastic fluid with fractional Maxwell model. *Acta Mechanica Sinica*, 18(4), 342-349.
- Wierschem, A., & Dakhil, H. (2014). Measuring low viscosities and high shear rates with a rotational rheometer in a thin-gap parallel-disk configuration. *Applied Rheology*, 24(6), 26-31.
- Wilson, G. S., Bard, A. J., & Stratmann, M. (2002). *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 9: Bioelectrochemistry.
- Winkler, K. (1995). The kinetics of electron transfer in Fe (CN) $64-3-$ redox system on platinum standard-size and ultramicroelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388(1-2), 151-159.
- Wong, D. K., & MacFarlane, D. R. (1995). Harmonic impedance spectroscopy. Theory and experimental results for reversible and quasi-reversible redox systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(7), 2134-2142.
- Wu, J., Yuan, X. Z., Wang, H., Blanco, M., Martin, J. J., & Zhang, J. (2008). Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International journal of hydrogen energy*, 33(6), 1735-1746.
- Xu, N., & Riley, J. (2011). Nonlinear analysis of a classical system: The double-layer capacitor. *Electrochemistry Communications*, 13(10), 1077-1081.
- Xu, N., & Riley, D. J. (2013). Nonlinear analysis of a classical system: The Faradaic process. *Electrochimica Acta*, 94, 206-213.
- Xu, N., & Riley, J. (2011). Nonlinear analysis of a classical system: The double-layer capacitor. *Electrochemistry Communications*, 13(10), 1077-1081.
- Yasui, S. (1979). Stochastic functional Fourier series, Volterra series, and nonlinear systems analysis. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 24(2), 230-242.
- Yokoshima, T., Mukoyama, D., Nakazawa, K., Gima, Y., Isawa, H., Nara, H., ... & Osaka, T. (2015). Application of electrochemical impedance spectroscopy to ferri/ferrocyanide redox

- couple and lithium ion battery systems using a square wave as signal input. *Electrochimica Acta*, 180, 922-928.
- Yoshimura, A. S.; Prud' Homme, R.K.; Pringen, H.M.; Kiss, A.D. (1987) "A comparison of techniques for measuring yield stresses". *J. Rheol.*, 699-710.
- Yuan, X. Z., Song, C., Wang, H., & Zhang, J. (2010). *EIS equivalent circuits* (pp. 139-192). Springer London.
- Zheng, Q., & Zafiriou, E. (2004). Volterra–Laguerre models for nonlinear process identification with application to a fluid catalytic cracking unit. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(2), 340-348.
- Zhang, J. (2009). *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells*.
- Zill, D. G. (1997). *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones* (No. 517.38 Z5Y 1993).

Apéndice 1

• Diferencias finitas centradas

Particularmente en la parte reologica se va a utilizar este método ya que la ecuación no lineal que se presenta no es tan trivial resolverlo ya que tiene dobles derivadas, y a la vez tiene un exponente $(n - 1)$, por lo tanto, resolverlo de manera analítica es limitado, por lo tanto se resuelve de forma numérica por el método de diferencias finitas, se muestra el procedimiento para hacer una discretización centrada. De la ecuación no lineal.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right)^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) \quad (151)$$

Por conveniencia se definió como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right)^{n-1} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) = \phi(v_\theta, z) \quad (152)$$

Y a la vez a $\phi(v_\theta, z)$ de la siguiente manera

$$\Phi(\phi) = \frac{\partial \phi(v_\theta, z)}{\partial z} \quad (153)$$

Discretizamos la derivada espacial usando un esquema de diferencias finitas centrales en los puntos $i \pm \frac{1}{2}$

$$\Phi_i(z) = \frac{\phi_{i+\frac{1}{2}} - \phi_{i-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \quad (154)$$

Donde $\Phi_i(\phi_i) = \phi(v_{\theta,i}, z_i)$ Entonces sustituimos ϕ en la ecuación 4

Sustituimos las derivadas en cada término de velocidad especificando lo siguiente:

$$\phi(v_{\theta,i}, z_i) = \left[\left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right) \right)^{n-1} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_{i+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right) \right] - \left[\left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_{i-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right) \right)^{n-1} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_{i-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right) \right] \quad (155)$$

Volviendo a aplicar diferencias finitas centrales en los puntos $i \pm \frac{1}{2}$ en cada derivada obtenemos:

$$\phi(v_{\theta,i}, z_i) = \left[\left(\left(\frac{1}{\Delta z} \left[\frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta z} \right] \right) \right)^{n-1} \left(\frac{1}{\Delta z} \left[\frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta z} \right] \right) - \left(\left(\frac{1}{\Delta z} \left[\frac{v_i - v_{i-1}}{\Delta z} \right] \right) \right)^{n-1} \left(\frac{1}{\Delta z} \left[\frac{v_i - v_{i-1}}{\Delta z} \right] \right) \right] \quad (156)$$

Podemos sacar términos comunes, en este caso es Δz y así la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\phi(v_{\theta,i}, z_i) = \frac{1}{(\Delta z)^{n+1}} [(v_{i+1} - v_i)^{n-1} (v_{i+1} - v_i) - (v_i - v_{i-1})^{n-1} (v_i - v_{i-1})] \quad (157)$$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00086

Matrícula: 2133803088

Análisis de primeros armónicos de sistemas no-lineales oscilados: Un modelo electroquímico y un modelo reológico

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 10:00 horas del día 23 del mes de abril del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER
DR. HECTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ
DR. ELISEO HERNANDEZ MARTINEZ
DR. ELICEO SOSA HERNANDEZ
DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: MANOLO LUIS GONZALEZ JIMENEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER

VOCAL

DR. HECTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ

VOCAL

DR. ELISEO HERNANDEZ MARTINEZ

VOCAL

DR. ELICEO SOSA HERNANDEZ

SECRETARIA

DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO